
**Das Zusammenspiel zwischen Elektronendefizit und
Elektronenreichtum in guanidinatstabilisierten
Boran-Kationen**

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
Anna Judith Widera
geb. in Kepno, Polen

2019

Das Zusammenspiel zwischen Elektronendefizit und Elektronenreichtum in guanidinatstabilisierten Boran-Kationen

INAUGURALDISSERTATION

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

vorgelegt von
Anna Judith Widera
geb. in Kepno, Polen

Tag der Disputation
07.02.2020

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

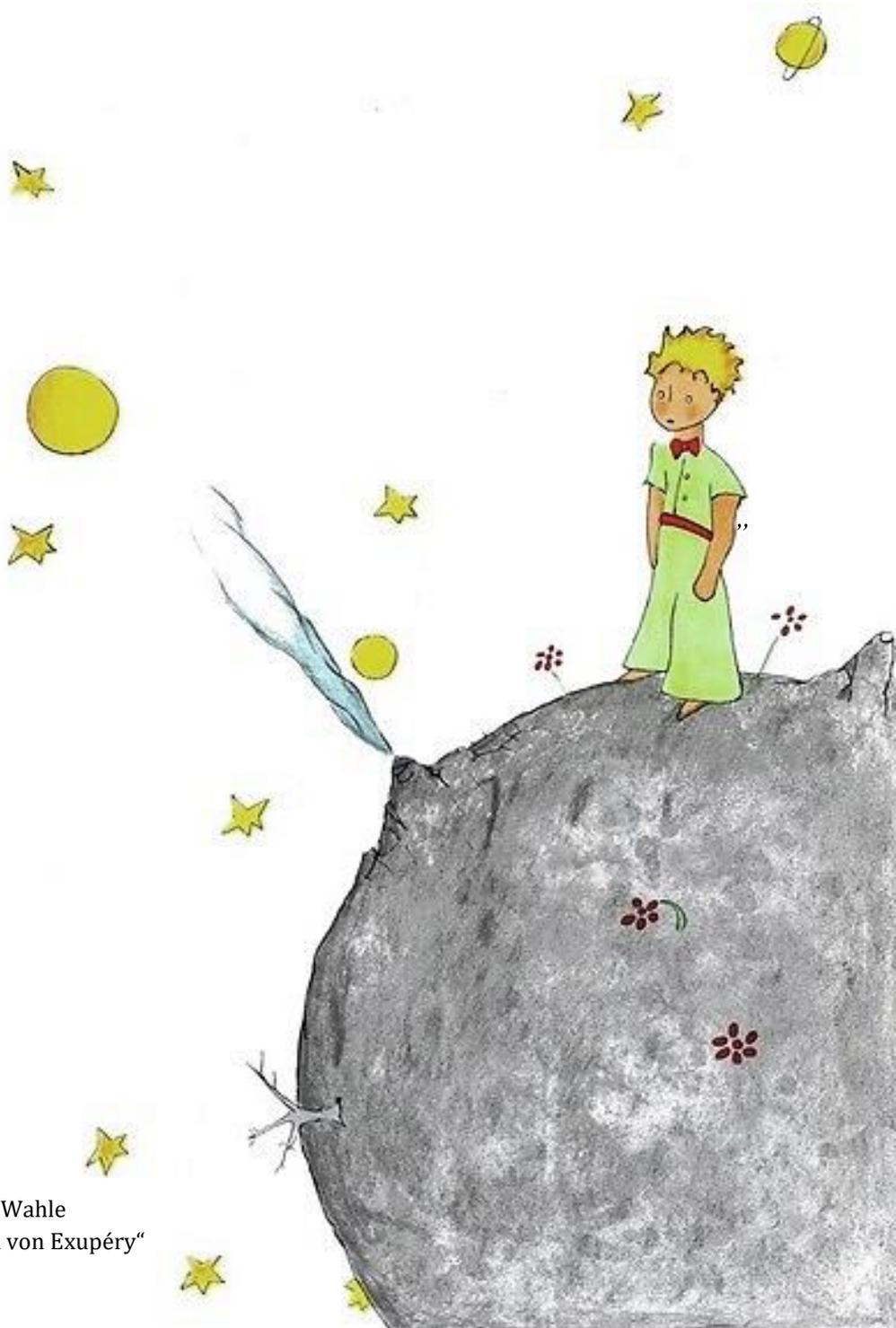
Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von November 2016 bis Dezember 2019 unter der Anleitung von *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Ein Teil der beschriebenen Ergebnisse wurde von *Julianna Sophia Doll*, *Sergius Boschmann* und *Robert Marckwardt* 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.

Für meine Eltern und Oma

*Wenn etwas Geheimnisvolles besonders beeindruckend ist,
kann man nicht widerstehen.*

Antoine de Saint-Exupéry – Der kleine Prinz



KURZZUSAMMENFASSUNG

Während Bor(III)-Kationen eine breite synthetische Anwendung als Lewis-Säuren finden, beschränkt sich die Anzahl der Bor(II)-Kationen auf wenige Vertreter mit bisher nahezu unerforschter Chemie. Ihre Eigenschaft, gleichzeitig als Lewis-Säuren und Elektronendonoren zu fungieren, lässt ein facettenreiches Reaktionsverhalten erwarten. Durch die Verwendung bityklischer Guanidinate als verbrückende Substituenten eines Diborans(4) eröffnet sich der Weg zur Stabilisierung und Untersuchung dieser außergewöhnlichen Bor(II)-Spezies.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese, Charakterisierung und Reaktivität basenstabilisierter Di-, Tri- und Tetraboran-Kationen. Ausgehend vom bereits bekannten Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurden zunächst Reaktionen der B–H-Bindung untersucht und einige neue Diborane(4) $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Me}, n\text{-Bu}$) als Vorläuferverbindungen erhalten. Die Umsetzung des dichlorierten Diborans(4) mit den Lewis-Säuren $M\text{Cl}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) resultierte in der Bildung eines radikaltrikationischen Tetraborans $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ und lieferte neue Einblicke in den zugrunde liegenden Mechanismus. In weiteren Studien ist es gelungen, das hierbei postulierte σ -aromatische Tetraboran(4)-Tetrakation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ zu synthetisieren und charakterisieren. Dieses unkonventionelle Teilchen stellt das erste stabile, vierfach basensubstituierte $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$ -Analogon dar und wird durch die hohe Gitterenergie im Festkörper stabilisiert. Das Repertoire der elektronendefizitären zyklischen Borane konnte darüber hinaus um den kationischen Bordreiring $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ erweitert werden. Im zweiten Teil der Arbeit steht das zweifache Reaktivitätsmuster der Bor(II)-Kationen im Vordergrund. Es wird hier über eine einfache Synthese dieser Spezies berichtet, ausgehend von einer Diboran(4)-Verbindung mit zwei leicht austauschbaren Triflat-Substituenten. Durch die Erhöhung der π -Akzeptorstärke neutraler σ -Donoren als Reaktionspartner konnte zum ersten Mal die kombinierte Lewis-Acidität und Elektronendonator-Eigenschaft zur Reduktion organischer Substrate angewendet werden. Unter Verwendung redox-aktiver *N*-heterozyklischer Linker gelang schlussendlich die Darstellung einer neuen Verbindungsklasse von hochgeladenen kationischen Cyclophanen mit integrierten Diboryl-Einheiten. Diese Arbeit liefert somit neue Einblicke in die strukturelle Vielfalt und potentielle Anwendung von Bor(II)-Kationen in der organischen Synthesechemie sowie supramolekularen Materialien.

ABSTRACT

Boron(III) cations are widely used as highly Lewis acidic reagents in synthetic chemistry. By contrast, boron(II) cations are extraordinarily rare and their number is limited to only some few examples with an almost completely unknown reactivity. The compounds are both Lewis acids and electron donors, properties that ensure a rich and diverse chemistry. The use of bridging bicyclic guanidinate substituents in the diborane(4) compound allows the stabilization and investigation of these exceptional boron(II) species.

This doctoral thesis deals with the synthesis, characterization and reactivity of base-stabilized di-, tri- and tetraborane cations. Starting with the already known diborane(4) compound $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ some new potential precursors $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Me}, n\text{-Bu}$) were obtained. Proceeding from the dichloro-diborane, the chloride abstraction with AlCl_3 and GaCl_3 was studied. Irrespectively of the salt chosen, the reaction led to formation of a radical tricationic tetraborane $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ and permitted some new insights into the reaction mechanism. In the further course of this work a highly electron-deficient σ -aromatic tetraborane(4) intermediate $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ was isolated and fully characterized. This unprecedented compound represents the first cationic structural derivative of $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$ and is stabilized by the lattice energy. In addition, the repertoire of electron-deficient cyclic boranes was expanded by a new cationic triborane $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$.

The second part of this thesis focuses on the double reactivity pattern of boron(II) cations. Starting with the diborane(4) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ with two easily exchangeable triflate substituents, a facile synthesis of several new boron(II) cations is reported. By systematically increasing the π -acceptor properties of the σ -Lewis basic reaction partners, first examples are presented in which the combined Lewis acidity and electron donor properties were used for the reduction of organic substrates. Expanding the organic σ -donors by redox-active *N*-heterocyclic linkers resulted in the first members of an unprecedented family of highly charged cationic cyclophanes with integrated diboranyl units.

The findings of this thesis provide deeper insight into the structural variety and potential application of borane(II) cations in organic synthesis as well as supramolecular materials.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Motivation und Zielsetzung.....	3
1.2 Boran- und Diboranverbindungen.....	4
1.3 Aktuelle Aspekte der Borchemie.....	8
1.3.1 Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen.....	8
1.3.2 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen.....	15
1.4 Kationische Borane.....	18
1.4.1 Synthese und Struktur.....	20
1.5 Elektronendefizitäre Tri- und Tetraboran-Ringverbindungen.....	28
1.5.1 Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse.....	29
2 Ergebnisse und Diskussion	35
2.1 Neutrale basenstabilisierte Diborane(4).....	37
2.1.1 Synthese und Charakterisierung halogener Diborane(4).....	37
2.1.2 Synthese und Charakterisierung alkylierter Diborane(4).....	49
2.2 Synthese und Eigenschaften kationischer Di-, Tri- und Tetraborane.....	57
2.2.1 Untersuchungen der Folgechemie von $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$	57
2.2.2 Monokationisches Triboran $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$	59
2.2.2.1 Synthese durch eine elektrophile Addition von BH_2^+	59
2.2.2.2 Synthese durch Hydroborierung.....	71
2.2.3 Radikalisches Tetraboran-Trikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$	75
2.2.4 Tetrakationisches Tetraboran $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$	82
2.3 Reaktivität des Diboran-Dikations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$	97
2.3.1 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als Lewis-Säure.....	97
2.3.2 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als Elektronendonator.....	118
2.3.3 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als redox-aktiver Baustein für Makrozyklen.....	126
3 Zusammenfassung	145

4 Experimenteller Teil	151
4.1 Allgemeine Angaben.....	153
4.2 Analytische Methoden.....	155
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme.....	159
4.4 Synthesevorschriften.....	160
4.4.1 Synthese neutraler Diboran(4)-Verbindungen.....	160
4.4.2 Synthese des monokationischen Triborans $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$	171
4.4.3 Synthese tri- und tetrakationischer Tetraborane $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{n+}$	174
4.4.4 Stabilisierung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ durch Lewis-Basen.....	180
4.4.5 Reduktion organischer Liganden durch $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$	197
4.4.6 Aufbau von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -basierten kationischen Makrozyklen.....	200
5 Literaturverzeichnis	207
A Anhänge	221
A.1 Abkürzungsverzeichnis.....	223
A.2 Symbolverzeichnis.....	224
A.3 Verbindungsverzeichnis.....	225
A.4 Kristallstrukturdaten.....	228
A.5 NMR-spektroskopische Daten.....	238
A.6 Strukturelle Parameter.....	239
Liste wissenschaftlicher Beiträge	245
Danksagung	247
Eidesstattliche Versicherung	251

1

EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einleitung zu Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Dissertation, ebenso wie einen Überblick über den aktuellen Kenntnisstand ausgewählter und für diese Arbeit relevanter Forschungsgebiete. Diese umfassen insbesondere die ungewöhnliche Chemie kationischer Borverbindungen. Ein besonderer Fokus liegt darüber hinaus auf der Synthese, den Eigenschaften und Bindungsverhältnissen elektronendefizitärer Di-, Tri- und Tetraborane.

Inhalt des Kapitels

1.1 Motivation und Zielsetzung	3
1.2 Boran- und Diboran-Verbindungen	4
1.3 Aktuelle Aspekte der Borchemie	8
1.3.1 Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen.....	8
1.3.2 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen.....	15
1.4 Kationische Borane	18
1.4.1 Synthese und Struktur.....	20
1.5 Elektronendefizitäre Tri- und Tetraboran-Ringverbindungen	28
1.5.1 Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse.....	29

1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Borchemie hat sich längst zu einem Spezialgebiet der anorganischen Chemie entwickelt. In Analogie zu den Metallen verfügt das Element Bor über eine unzureichende Valenzelektronenzahl, um rein kovalente Bindungen in elementarer Form einzugehen. Da die hohe Ionisierungsenergie zusätzlich keine metallische Bindung durch ein Elektronengas zulässt, resultiert eine unvergleichliche Vielfalt an Mehrzentrenbindungen, welche das chemische Verhalten der Borverbindungen prägt. Zeigen bereits die neutralen Verbindungen einen besonderen elektrophilen Charakter, so ist von den kationischen Spezies eine weit höhere Reaktivität aufgrund des größeren Elektronendefizits und fehlender koordinativer Absättigung zu erwarten. Obwohl die Chemie kationischer Borverbindungen schon sehr früh das Interesse der Forscher erweckte, bleiben die meisten Spezies bis heute eher chemische Besonderheiten.

Der Lewis-acide Charakter der Borkationen macht sie als potenzielle hauptgruppenbasierte Katalysatoren interessant. Hinzu kommt die große strukturelle Vielfalt, welche von σ - und σ/π -delokalisierten Elektronensystemen begleitet wird und eine mögliche Anwendung in elektronischen Bauteilen motiviert. Obgleich kationische Borverbindungen aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten vorzuweisen haben, mangelt es an tiefgehenden Untersuchungen der chemischen Eigenschaften dieser Spezies, was deren hoher Instabilität und komplizierter Handhabung geschuldet ist.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Stabilisierung dieser gewöhnlich hochreaktiven Spezies durch die Verwendung eines elektronenreichen bityclischen Guanidinat-Liganden hpp (hppH = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin) und der Synthese kationischer Di-, Tri- und Tetraboranverbindungen. Neben grundlegenden Untersuchungen zu Funktionalisierungsreaktionen neutraler guanidinatstabilisierter Diborane als Ausgangsverbindungen für die Synthese ionischer Spezies, liegt der Schwerpunkt dieser Dissertation auf der dualen Reaktivität von Bor(II)-Kationen, die gleichzeitig als Lewis-Säuren und Elektronendonoren reagieren können. Die Kombination aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen soll einen tiefgründigen Einblick in die strukturelle Vielfalt und Bindungsverhältnisse der Borkationen geben sowie einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis deren Reaktionsverhaltens gegenüber organischen Substraten liefern.

1.2 Boran- und Diboranverbindungen

Guanidinatstabilisierte Boran-Kationen, deren Synthese und Reaktivität im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, leiten sich formal von den heutzutage gut erforschten Borhydriden BH_3 und B_2H_4 ab. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Chemie und Eigenschaften dieser ungewöhnlichen Verbindungen geben, welche für lange Zeit Gegenstand kontroverser wissenschaftlicher Diskussionen waren.

Erste Hinweise für die Existenz einer Wasserstoffverbindung des Bors wurden 1879 von *Jones* berichtet. Die von ihm beschriebene gasförmige und mit einer grünen Flamme brennende Substanz konnte durch Einwirken von Salzsäure auf Mg_3B_2 hergestellt, leider jedoch nicht sauber isoliert werden.^[1] Erst die durch *Stock* geleisteten Pionierarbeiten im Bereich der Hochvakuumtechnik ermöglichten eine Aufreinigung des Gases durch Abtrennung von B_4H_{10} bzw. B_6H_{12} ,^a sowie die Aufklärung der beiden gebildeten Verbindungen.^[2] Derselben Gruppe gelang es schlussendlich, die Substanzklasse der Borane um das einfachste Glied, B_2H_6 , zu erweitern.^[3] *Stock* erkannte bereits, dass es zwei Reihen der Borane der allgemeinen Zusammensetzung B_nH_{n+4} ($n = 2, 5, 6$ und 10) und B_nH_{n+6} ($n = 4$ und 5) gibt, wobei für die zur zweiten Reihe gehörenden Verbindungen eine Kettenstruktur angenommen wurde. Da die Struktur und die Bindungsverhältnisse im einfachsten Boran, dem Diboran(6) (B_2H_6), nicht mit der damals vorherrschenden 2-Zentren-2-Elektronen-Theorie (2c,2e) erklärbar waren, blieben sie lange Zeit umstritten. In Abbildung 1.1 ist eine Auswahl an damals postulierten Strukturvorschlägen dargestellt, welche eine große Vielfalt an sowohl rein kovalenten und rein ionischen als auch gemischt kovalent-ionischen Strukturbeschreibungen zeigt.

Die Lösung des Strukturproblems wurde schließlich dank schwingungsspektroskopischer Untersuchungen möglich. Durch das Vorliegen von verschiedenen Arten von B–H-Bindungen, welche terminalen und verbrückenden Bindungsmodi zugeschrieben wurden, konnte der größte Teil der in Abbildung 1.1 gezeigten Konstitutionsvorschläge verworfen werden.^[4–6] Die endgültige Klärung brachten schlussendlich modernere Analytikmethoden wie Elektronenbeugungsuntersuchungen und die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.^[7–9] Hierbei konnte gezeigt werden, dass BH_3 als das D_{2h} -symmetrische B_2H_6 -Dimer vorliegt.^[10]

^a *Stock et al.* korrigierten B_6H_{12} zehn Jahre später als ein Gemisch aus B_4H_{10} , B_5H_9 und B_6H_{10} .^[329]

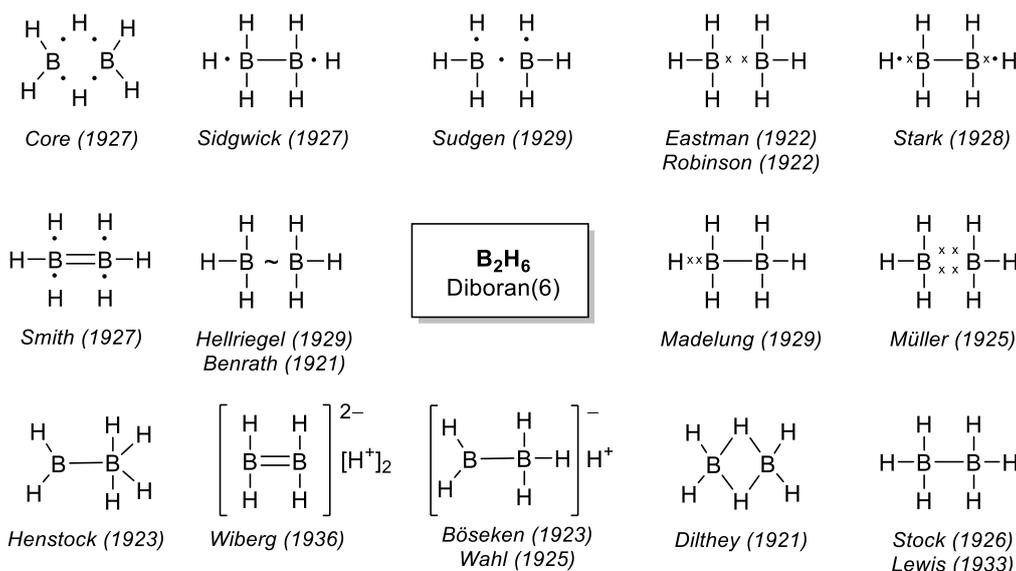


Abbildung 1.1 Frühe Strukturvorschläge für das Diboran(6)-Molekül B₂H₆. Ein „—“ bedeutet ein Valenzelektronenpaar, ein „·“ ein einzelnes Valenzelektron, ein „x“ steht für ein an der Bindung beteiligtes K-Elektron des Boratoms und „~“ kennzeichnet eine nicht genauer definierte „elektrostatisch-elektromagnetische Bindung“.^[11]

Mit der Aufklärung der Molekülstruktur von B₂H₆ wurde eine Basis zum modernen Verständnis einer chemischen Bindung geschaffen. Da sich das Diboran(6)-Teilchen nicht unter ausschließlicher Verwendung der Valenzstrichkonvention nach *Langmuir* formulieren ließ, wurde eine neue Theorie zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in elektrondefizitären Systemen benötigt.^[12] Mithilfe der auf quantenmechanischen Näherungsverfahren basierenden Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) wurde letztendlich das Konzept einer Mehrzentren-2-Elektronenbindung entwickelt und zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in Diboran(6) sowie seinen höheren Homologen angewandt.^[13-15] Hieraus ergeben sich die in Abbildung 1.2 dargestellten Bindungsrepräsentationen.^[16]

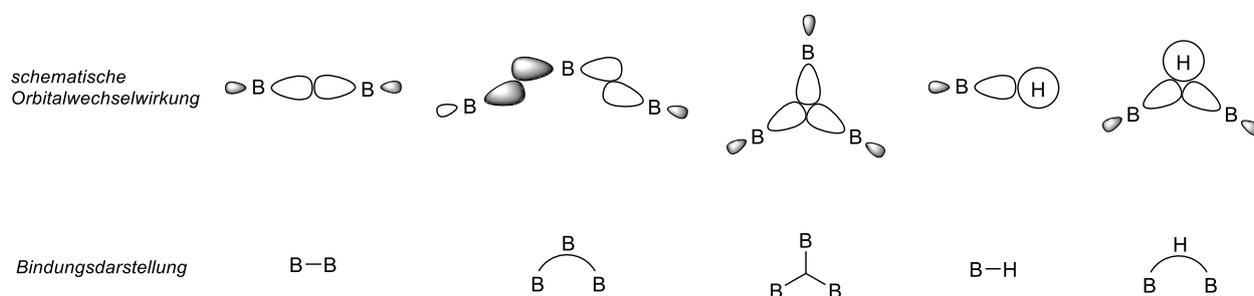


Abbildung 1.2 Schematische Orbitalwechselwirkungen in Boranen (oben) und deren Darstellung durch Bindungsstriche zur strukturellen Beschreibung (unten).

1 Einleitung und Kenntnisstand

Bei der Beschreibung der elektronischen Struktur von Boranen wird grundsätzlich zwischen 2-Zentren-2-Elektronenbindungen und 3-Zentren-2-Elektronenbindungen differenziert, wobei letztere im Fall der B–B–B-Dreizentrenbindungen in eine offene und geschlossene Form unterteilt werden.^[17-19] Während die offene Bindungsform durch die Überlappung von je einem sp^2 -Hybridorbital zweier Boratome mit einem p -Orbital eines dritten Boratoms zustande kommt, ergibt sich die geschlossene B–B–B-Bindung aus der Wechselwirkung dreier sp^2 -hybridisierten Orbitale. Im Fall des in Abbildung 1.3 links dargestellten Diborans(6) erfolgt die elektronische Absättigung durch Dimerisierung zweier BH_3 -Fragmente, wobei jedes Boratom formal ein Elektronenoktett erreicht und durch die Besetzung des energetisch günstigen σ -bindenden Molekülorbitals (siehe Abbildung 1.3, rechts) stabilisiert wird.

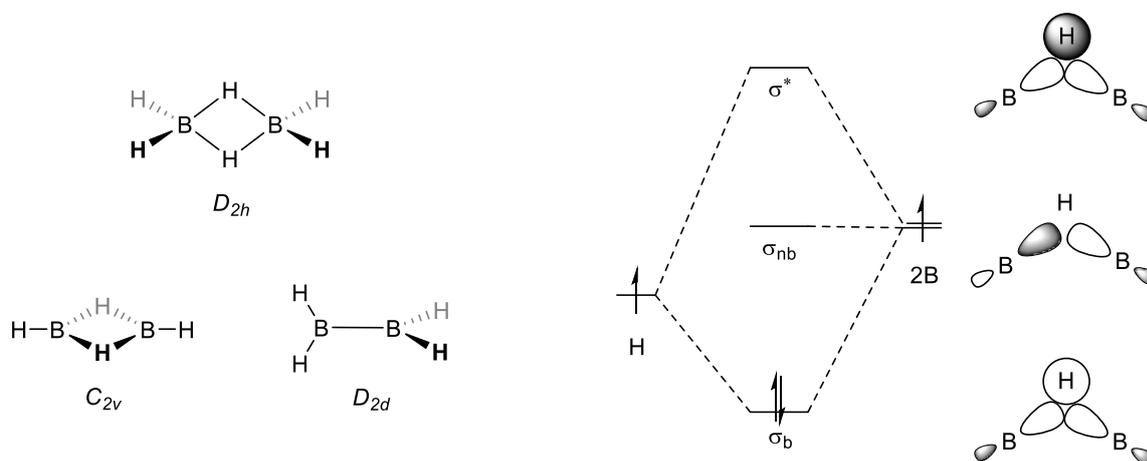


Abbildung 1.3 Molekülstrukturen von Diboran(6) und Diboran(4) (links). Dargestellt sind die zwei energetisch günstigsten Isomere des Diborans(4), wobei die C_{2v} -symmetrische Struktur das globale Energieminimum von B_2H_4 repräsentiert.^[20] Ausschnitt aus dem MO-Diagramm für eine B–H–B-3-Zentrenbindung (rechts).^[21]

Die für das D_{2h} -symmetrische Diboran(6) analoge Kohlenstoffverbindung stellt das Ethan-Molekül dar. Folglich entspricht das Diboran(4) B_2H_4 , von welchem sich die in dieser Dissertation untersuchte Verbindung $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ formal ableitet, einem Ethen-Molekül. Im Gegensatz zum stabilen Diboran(6), dessen Boratome in der Oxidationsstufe +III vorliegen, weisen die beiden Boratome des instabilen Diborans(4) die Oxidationsstufe +II auf. Bislang war eine Isolierung von B_2H_4 nicht möglich und seine Existenz konnte lediglich anhand der Photoionisation-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.^[22] In Kombination mit quantenchemischen Untersuchungen wird für diese Verbindung ein C_{2v} -symmetrischer Grundzustand postuliert, welcher sich lediglich um wenige $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vom energetisch nächst höheren Zustand mit einer D_{2d} -Symmetrie und elektronenpräziser B–B-Bindung

unterscheidet (vergleiche Abbildung 1.3).^[23,24] Neuere theoretische Arbeiten von der Gruppe um *Jemmis* beschreiben eine Stabilisierung von B_2H_4 durch die *side-on*-Koordination an ein Metallfragment der frühen Übergangsmetallreihe, wobei das Diboran(4) als Vierelektronendonator fungiert.^[20]

Die Tatsache, dass die Elektronenzahl kleinerer Borane für den Aufbau stabiler molekularer Verbindungen häufig zu gering ist, führt zur Ausbildung von Clustern mit komplexen Bindungsverhältnissen und Eigenschaften, welche sie deutlich von niedermolekularen Boranen unterscheiden.^[25-27] Eine Sensation aus der früheren Vergangenheit stellt hier beispielsweise die Entdeckung des B_{40}^- -Fullerens im Jahr 2014 dar, welche in den nächsten Abschnitt über die aktuellen Aspekte der Borchemie überleitet.^[28]

1.3 Aktuelle Aspekte der Borchemie

1.3.1 Aufbau von Borverbindungen mit elektronenpräzisen B–B-Bindungen

Eine der aktuellen Herausforderungen der Borchemie ist die Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen zum Aufbau klar definierter Ketten- und Ringstrukturen. Trotz des großen präparativen Interesses an diesen Verbindungen und der hohen B–B- σ -Bindungsenthalpie von $D_0 = 293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gestaltet sich dieses Ziel jedoch nach wie vor als schwierig und schwer kontrollierbar.^[29] Zwar ist die B–B-Einfachbindung thermodynamisch stabil, jedoch wird deren Bruch häufig durch die Ausbildung von günstigeren Bindungen mit Sauerstoff ($D_0(\text{B–O}) = 536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Stickstoff ($D_0(\text{B–N}) = 446 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) oder Kohlenstoff ($D_0(\text{B–C}) = 372 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bevorzugt.^[29] Selbst ohne zusätzliche Reaktionspartner werden häufig Disproportionierungsreaktionen oder die Ausbildung von Borclustern beobachtet. Eine zusätzliche Herausforderung liegt in der kinetischen Instabilität elektronenpräziser B–B-Bindungen, welche durch die beiden leeren, Bor-zentrierten p -Orbitale bedingt wird. Diese stellen einen guten Angriffspunkt für Nukleophile dar, können jedoch durch den Einsatz π -basischer Donorsubstituenten am Boratom in ihrer Elektrophilie geschwächt werden.^[30–35] *Tiznado* und *Boldyrev et al.* konnten vor kurzem theoretisch zeigen, dass Borane der Summenformel B_nH_{n+2} ($n = 2–5$) einer sp^2 -Hybridisierung aus dem Wege gehen, indem sie mit zunehmender Kettenlänge nicht-klassische Molekülstrukturen stärker bevorzugen. Die Synthese längererkettiger Borane kann daher nur durch den Einsatz stark π -basischer Liganden, welche die freien Bororbitale teilweise füllen, realisiert werden.

Die synthetisch am häufigsten eingesetzte Methode zum Aufbau elektronenpräziser B–B-Bindungen stellt die Reduktion geeigneter halogenhaltiger Borane mit elementaren Alkali- oder Erdalkalimetallen dar.^[36] In der historisch ersten kontrollierbaren Synthese einer B–B- σ -Bindung gingen *Stock et al.* ebenfalls von einem Halogenboran, BCl_3 , aus und reduzierten dieses im elektrischen Lichtbogen zu B_2Cl_4 .^[37] Wenige Jahre später wurde diese Synthesemethode von *Schlesinger et al.* mittels Glimmentladung zwischen zwei Hg-Elektroden optimiert.^[38,39] Infolge weitergehender Untersuchungen dieser Verbindung konnten die gleichen Autoren eine spontane Umwandlung von B_2Cl_4 zu B_4Cl_4 bei ca. $0 \text{ }^\circ\text{C}$ feststellen.^[40,41] Nachdem *Atoji* und *Lipscomb* die dem Molekül zugrunde liegende nicht-klassische Tetraeder-Struktur bestätigen konnten, schlugen *Kleier et al.* im Jahr 1980 eine Tetraeder-Cyclotetaboran-Tetraeder-Isomerisierung vor.^[42–44]

Die ersten Arbeiten, in denen der stabilisierende Charakter der π -Donor-Substituenten eine B–B-Bindungsknüpfung in größerem Maßstab ermöglichte, wurden von *Brotherton et al.* durchgeführt. Hierbei gelang eine reduktive Kupplung von zwei $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ -Molekülen zum stabilen $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (siehe Schema 1.1).^[45] Die folgenden 50 Jahre in der Borchemie wurden von der reduktiven Kupplung π -stabilisierter Borane geprägt, sodass die Arbeitsgruppen um *Nöth*, *Berndt*, *Paetzold*, *Boese* und *Siebert* eine Vielzahl höherer Borane mit Ring- oder Kettenstrukturen synthetisieren konnten (siehe Abbildung 1.4).^[46–55]

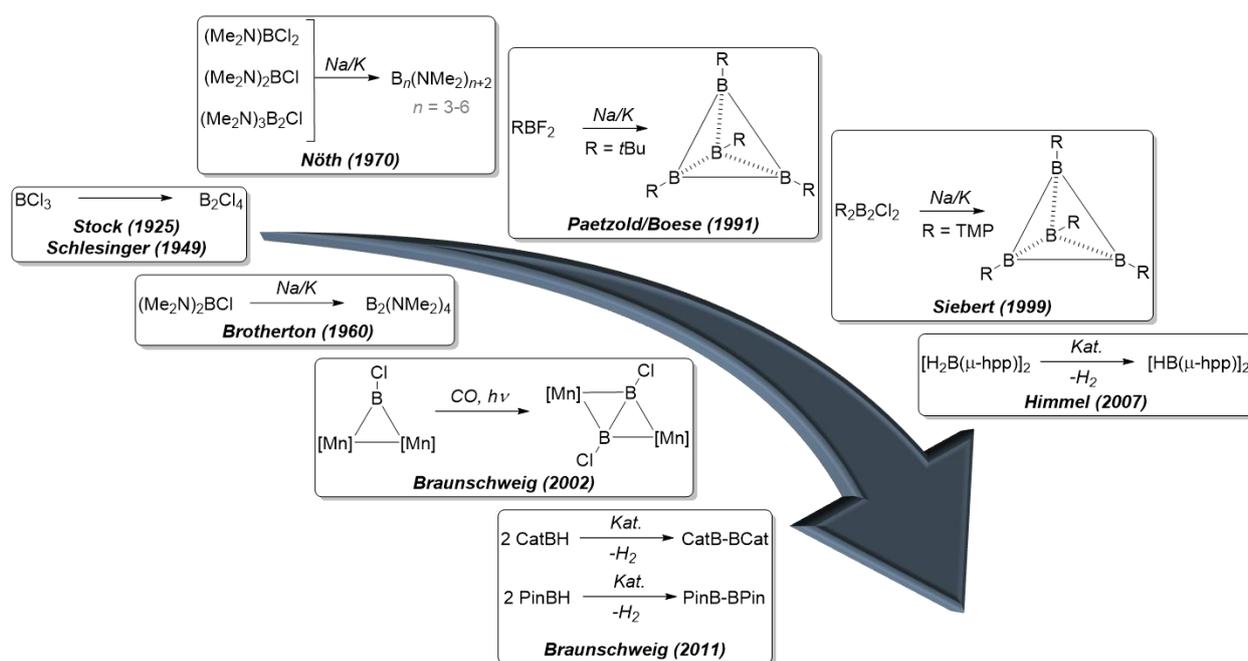
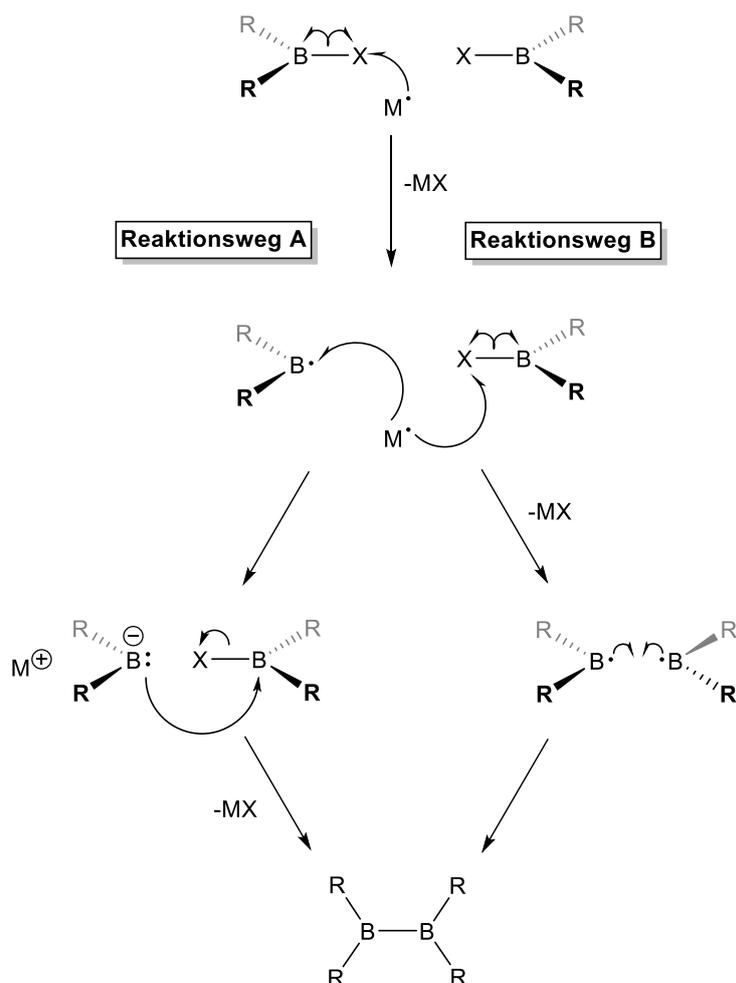


Abbildung 1.4 Übersicht über die relevantesten geschichtlichen und aktuellen Entwicklungen im Aufbau elektronenpräziser B–B-Einfachbindungen.

Obschon die reduktive Kupplung von Halogenboranen die bisher wichtigste Methode für den Aufbau elektronenpräziser B–B-Bindungen darstellt, konnte deren Mechanismus bis heute nicht geklärt werden. Die beiden wahrscheinlichsten Reaktionspfade sind in Schema 1.1 gezeigt. Postuliert werden eine Zwei-Elektronen-Reduktion eines Borans zum Borylanion, welches anschließend an einem weiteren Halogenboran nukleophil angreift (**Reaktionsweg A**) sowie die Kupplung zweier Borylradikale (**Reaktionsweg B**). Beide Intermediate, sowohl das Borylanion als auch das -radikal, konnten isoliert werden und beweisen die hohe Komplexität des vorliegenden Mechanismus.^[56–63]



Schema 1.1 Postulierte Reaktionsmechanismen der reduktiven Kupplung von Halogenboranen. Dargestellt sind die zwei wahrscheinlichsten Reaktionswege mit der Bildung eines Borylanions (**Reaktionsweg A**) und der Kupplung zweier Borylradikale (**Reaktionsweg B**).

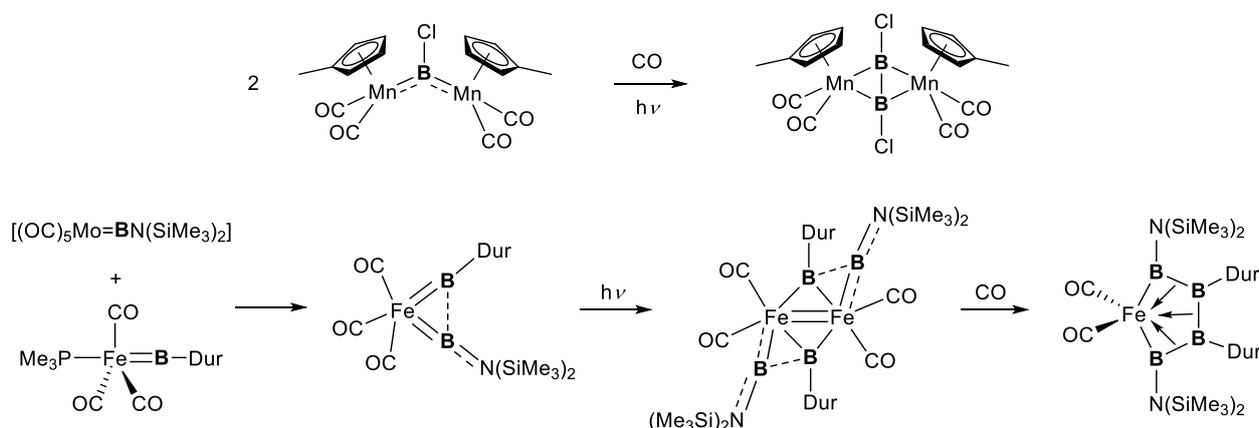
Trotz vielfältiger Anwendung der reduktiven B–B-Bindungsknüpfung ist diese Methode nicht frei von Nachteilen. Bedingt durch das intermediäre Auftreten von Radikalen ist die Verwendung sterisch anspruchsvoller und π -donierender Liganden am Bor notwendig. Es treten oft unkontrollierbare Nebenreaktionen ein, welche die Selektivität herabsetzen und zu einer Reihe kompliziert trennbarer Produkte führen. Daher konzentriert sich die aktuelle Forschung auf der Entwicklung effizienterer und vor allem kontrollierbarer Methoden für den Aufbau von B–B-(Mehrfach)Bindungen.

Borylenkupplung

Freie Borylene sind äußerst reaktive und unter Normalbedingungen bisher nicht isolierbare Spezies, die nur unter extremen Bedingungen synthetisiert und durch Folgereaktionen nachgewiesen werden können.^[64] Die erste erfolgreiche Borylensynthese gelang *Timms* im

Jahr 1967 durch die Umsetzung von elementarem Bor und BF_3 bei $2000\text{ }^\circ\text{C}$.^[65,66] Das freie BF wurde selbst nicht isoliert, sondern in Form des Insertionsprodukts B_2F_4 abgefangen. Die Stabilisierung eines Borylens durch Koordination an ein Metallzentrum ermöglicht es, die Eigenschaften der Boryleneinheit unter Normalbedingungen zu untersuchen.

2002 gelang *Braunschweig et al.* die erste Kupplung zweier Chlorborylenfragmente durch Bestrahlung eines entsprechenden Mangan(carbonyl)komplexes in Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre (siehe Schema 1.2, oben).^[67,68] Das Produkt dieser Reaktion enthält eine B_2Cl_2 -Einheit, welche von zwei verbrückenden Mangan(carbonyl)-Zentren stabilisiert wird. Zehn Jahre später konnte sich dieselbe Gruppe diese Art der Reaktivität zum Aufbau von Borketten zunutze machen. Durch Umsetzung des unsymmetrischen Bis(borylen)eisenkomplexes *trans*- $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Fe}\{\text{B}(\text{Dur})\}]$ (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) mit dem Borylen-Transferreagenz $[(\text{CO})_5\text{Mo}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ und anschließende photochemische Reaktion gelang die Synthese eines Eisenkomplexes, in dem eine B_4 -Kette durch die Koordination ans Metallzentrum stabilisiert wird (siehe Schema 1.2, unten).^[69]

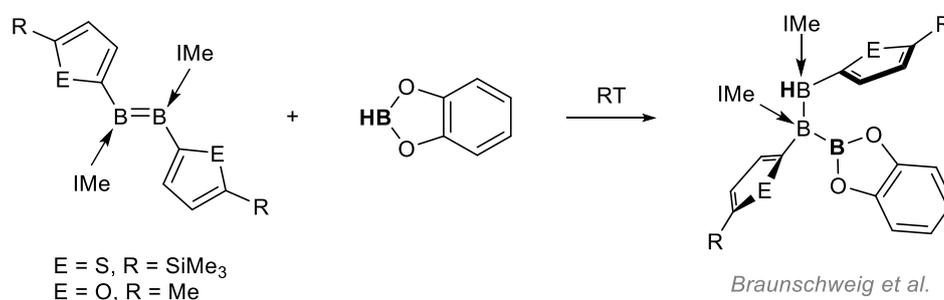


Schema 1.2 Aufbau von B–B-Einfachbindungen durch die Kupplung von Borylenliganden. Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl. Oben: Manganborylenkomplex mit einer elektronenpräzisen B–B- σ -Bindung (B–B 1.695(7) Å) und unten: Eisenborylenkomplex mit einer elektronenpräzisen B_4 -Kette (B–B 1.792(6)/1.814(6) und 1.686(6) Å).

Theoretische Untersuchungen von *Li* und *King* sagten die Anwesenheit von elektronenpräzisen B–B-Bindungen in einigen weiteren Eisen(carbonyl)komplexen voraus.^[70] Weiterführende experimentelle Versuche zur B–B-Bindungsknüpfung blieben jedoch erfolglos. Der aktuelle Trend vermeidet starke borgebundene π -Donoren, die das Boratom stabilisieren und eine Kupplung verhindern.^[30,31]

Hydroborierung

Brown entdeckte in den 1950er Jahren die Hydroborierung von Alkenen und entwickelte diese übergangsmetallkatalysiert weiter, wofür er unter anderem im Jahr 1979 den Nobelpreis erhielt.^[71-73] Die Übertragung dieses Prinzips in die anorganische Chemie führt zu einer weiteren präparativ wertvollen Methode zum Aufbau von B–B-Einfachbindungen ausgehend von Diborenen. Durch die Verminderung der sterischen Hinderung der ans Diboren gebundenen Liganden und eine gleichzeitige Erhöhung der Elektronendichte der B–B-Doppelbindung realisierten *Braunschweig et al.* die erste Hydroborierung zum Aufbau einer B₃-Kette (siehe Schema 1.3).^[74,75]



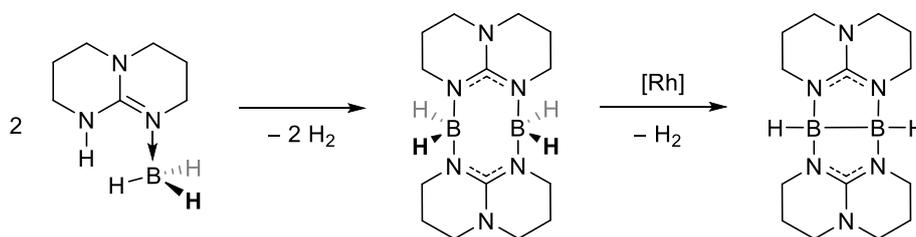
Schema 1.3 Aufbau von B–B-Einfachbindungen durch Hydroborierung von Diborenen. Die Doppelbindung wird in einer *syn*-Addition vom Catecholboran angegriffen und führt zur selektiven Bildung eines Diastereomers.

Ob eine Hydroborierung erfolgreich abläuft, hängt stark vom eingesetzten Diboren und den borgebundenen Substituenten ab. Üben diese einen großen sterischen Einfluss aus, so findet keine Reaktion statt. Durch das Auftreten nur eines diastereomeren Produkts wurde für den Mechanismus eine, der Hydroborierung von Alkenen ähnliche, konzertierte *syn*-Addition des Catecholborans postuliert.^[74,75]

Dehydrokupplung von Boranen

Die dehydrierende Kupplung von Boranen, kurz Dehydrokupplung, stellt eine besonders atomeffiziente Alternative zur eingangs beschriebenen reduktiven Kupplung von Halogenboranen dar. Da in dieser Art der Reaktion Wasserstoff als einziges Produkt freigesetzt wird, zielten die ersten Forschungsarbeiten auf die reversible Wasserstoffspeicherung ab. Im Jahr 2007 konnten *Himmel et al.* ein geeignetes guanidinatstabilisiertes Diboran(6)-Vorläufermolekül, $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (hpp = 1,3,4,6,7,8,-

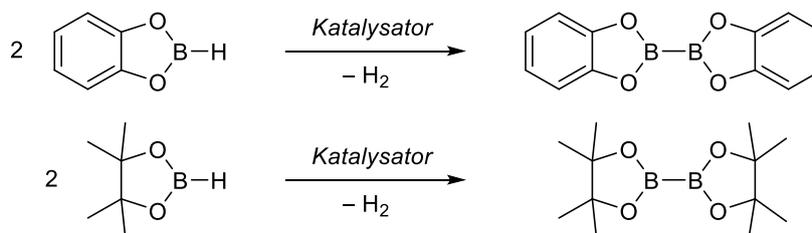
Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidinat, synthetisieren und in das entsprechende Diboran(4) [HB(μ -hpp)]₂ überführen (siehe Schema 1.4).



Schema 1.4 Aufbau einer elektronenpräzisen B–B-Einfachbindung nach *Himmel et al.* Dargestellt ist die übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung von [H₂B(μ -hpp)]₂ zu [HB(μ -hpp)]₂. Als Katalysatoren dienen [{RhCl(cod)}]₂ oder [Ru₃(CO)₁₂].

Durch den Einfluss der zwei verbrückenden Guanidinat-Einheiten wird eine ideale Vororientierung der beiden Boratome zueinander gewährleistet, sodass unter erhöhten Temperaturen und unter Anwesenheit geeigneter Katalysatoren wie [{RhCl(cod)}]₂ (cod = Cyclooctadienyl) oder [Ru₃(CO)₁₂] der Aufbau einer elektronenpräzisen B–B-Einfachbindung möglich wird.

Trotz der umfangreichen synthetischen Verwendung von Diboran(4) Reagenzien wie Bis(catechol)diboran(4) (B₂(cat)₂) oder Bis(pinakol)diboran(4) (B₂(pin)₂) war ihre Herstellung bis vor kurzem auf die reduktive Kupplung von zwei Aminohalogenoboranen beschränkt. Im Jahr 2011 gelang *Braunschweig et al.* ein Durchbruch auf dem Gebiet der katalytischen Dehydrokupplung der Hydroborane HB(cat) und HB(pin). Wurden die genannten Borane mit Katalysatoren der Gruppe-10-Metalle [MCl₂(P₂)] erhitzt, so konnte die Bildung der gewünschten Kupplungsprodukte zunächst mit geringen Umsatzzahlen beobachtet werden (siehe Schema 1.5).^[76,77]



Schema 1.5 Dehydrokupplung von Catecholboran HB(cat) und Pinakolboran HB(cat) zu den jeweiligen Diboranen B₂(cat)₂ und B₂(pin)₂. Die Produktbildung ist unter Verwendung der Hetero- oder Homogenkatalysatoren der Gruppen 4 und 10 möglich.

Der Wechsel zur heterogenen Katalyse führte zu einer Verdopplung der Umsatzzahl. Daraus wurde letztendlich geschlossen, dass die oxidative Addition des gebildeten Diborans an den Metallkatalysator eine weitere Umsetzung inhibiert. Aus diesem Grund entwickelten *Braunschweig et al.* ein Verfahren, bei dem das Edukt kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt und zurück zum Katalysator geführt werden kann. Durch diese Trennung wurde schlussendlich eine fast hundertfache Verbesserung der Umsatzzahl erreicht.

1.3.2 Guanidinatstabilisierte Diboran(4)-Verbindungen

Nachdem die Synthese des in dieser Arbeit untersuchten doppelt basenstabilisierten Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ bereits in Kapitel 1.3.1 erwähnt wurde, konzentriert sich dieser Abschnitt auf die Reaktivität und Folgechemie dieser Verbindung.

Die im Arbeitskreis *Himmel* intensiv erforschte Verbindungsklasse guanidinatstabilisierter Diborane(4) zeichnet sich durch eine Verbrückung der beiden Boratome sowie ein hohes Elektronenreichtum und Nukleophilie der B–B-Bindung aus.^[78] Damit erfüllt sie die Eigenschaften für eine vielfältige Reaktivität, wie die Koordination von Metallkomplexen, oxidative Addition an die B–B-Bindung, Di- und Hydroborierungsreaktionen, Hydrid-Abstraktion und viele mehr.^[79] Unter Ausnutzung des nukleophilen Charakters der B–B-Bindung gelang die Synthese diverser Metallkomplexe, z. B. $[\text{ZnX}\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$), $[\text{M}(\text{cod})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$), $[\text{RhX}(\text{cod})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$), $[[\text{Cu}\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]_2\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^[80–82] Als besonders interessant stellte sich heraus, dass das Metallzentrum über zwei unterschiedliche Bindungsmodi an das Diboran(4) koordinieren kann, einerseits über die B–H-Bindungen und andererseits an die elektronenreiche B–B-Bindung. Welcher der beiden Koordinationsmodi bevorzugt wird, hängt von der *d*-Orbitalbeteiligung ab (siehe Abbildung 1.5).^[79]

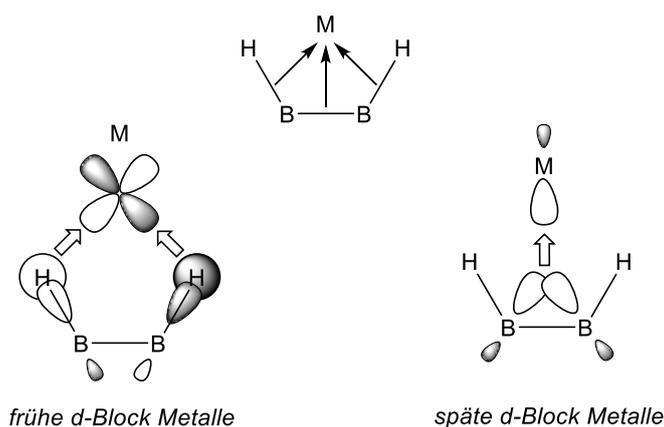


Abbildung 1.5 Schematische Darstellung der Bindungssituation zwischen einem Metall und dem Diboran. Während frühe *d*-Block-Metalle bevorzugt an die B–H-Bindung koordinieren, erfahren die Metalle des späten *d*-Blocks zusätzliche Beiträge aus der B–B-Bindung.

Die hohe Nukleophilie von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ bringt interessante Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese. Wie *M. Frick* im Rahmen seiner Dissertation zeigen konnte,

eröffnet das Diboran(4) einen Weg zur metallfreien Aktivierung (Diborierung) von Nitrilen.^[83] Es sind darüber hinaus weitere Aktivierungsreaktionen bekannt, wie z. B. die katalysatorfreie Darstellung von Mono- oder Bis(boryl)acetalen im Zuge einer Hydroborierung von CO₂. (siehe Abbildung 1.6).^[84]

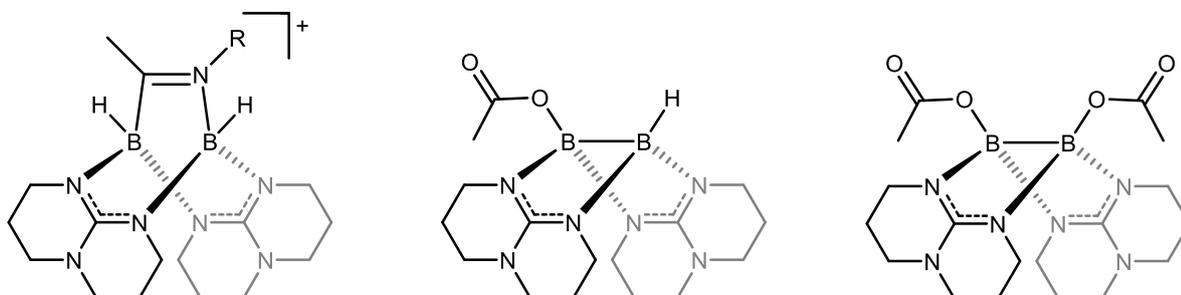
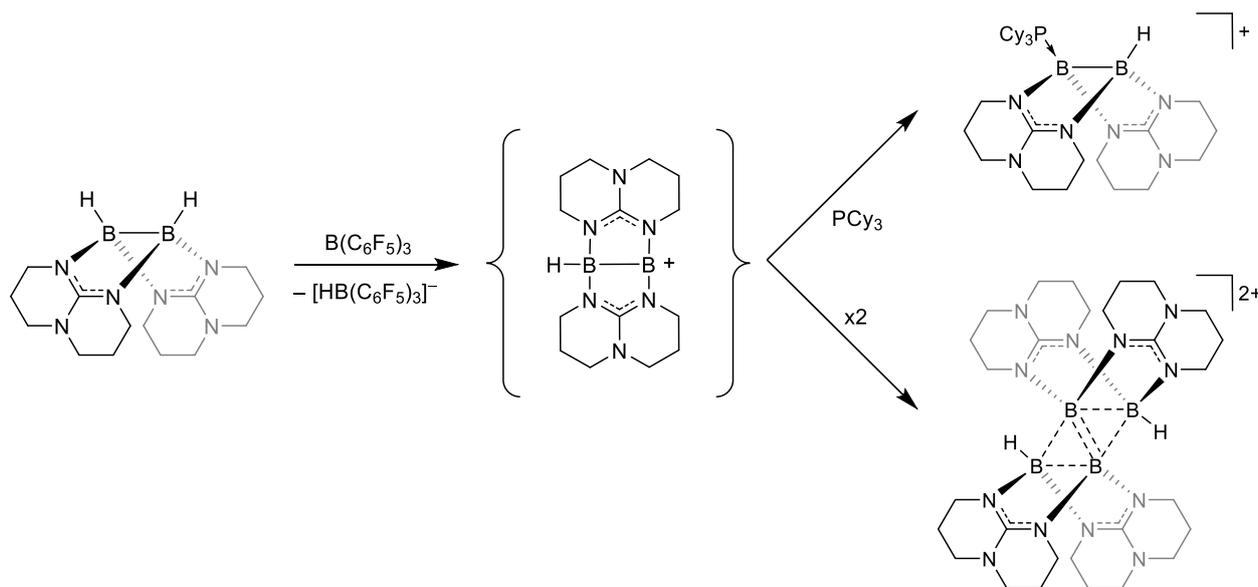


Abbildung 1.6 Reaktionsprodukte der Aktivierung kleiner Moleküle mit [HB(μ-hpp)]₂ (von links nach rechts): Diborierungsprodukt von Acetonitril (R = H oder B(NMe₂)₂); Produkte der CO₂-Aktivierung, Mono- und Bis(boryl)acetal.

Eine besonders interessante Reaktion auf dem Weg zu kationischen Borspezies stellt die Hydrid-Abstraktion von [HB(μ-hpp)]₂ dar. Wird die Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ als Hydrid-Abstraktionsmittel verwendet, so entsteht je nach Reaktionspartner ein Lewis-basenstabilisiertes Monokation, oder als Folge der Dimerisierung zweier Monokationen, ein Dikation mit rhombischem B₄-Kern (siehe Schema 1.6). Die Reaktion des Diborans mit B(C₆F₅)₃ in Gegenwart einer Lewis-Base resultiert in der selektiven Abspaltung eines Hydrids und der Bildung des phosphinstabilisierten Diboryl-Kations [HB(μ-hpp)₂BPCy₃]⁺.^[85] Weiterführende Untersuchungen von *S. Littres* haben gezeigt, dass die B–P-Bindung recht labil ist und sich das Phosphin daher einfach von stärkeren Lewis-Basen, wie Guanidinen oder Carbenen substituieren lässt. Wird dem intermediär gebildeten [HB(μ-hpp)₂B]⁺-Ion kein Lewis-basisches Abfangreagenz als Reaktionspartner angeboten, dimerisiert das Monokation zum dikationischen [{HB₂(μ-hpp)₂]₂}²⁺ mit einer planaren, rhomboedrischen B₄-Einheit und vier delokalisierten Elektronen. Die (4c,4e)-Bindung kann ebenso als zwei (3c,2e)-Bindungen mit einer gemeinsamen Kante beschrieben werden. Da sich die beiden 3-Zentrenbindungen eine B–B-Bindung teilen, ist der transannulare Abstand wesentlich kürzer als die übrigen B–B-Bindungen.^[86]

Der hydridische Wasserstoff stellt zudem eine geeignete Angriffsstelle für weitere Derivatisierungsreaktionen dar. So kann beispielsweise durch Zugabe von zwei Äquivalenten Methyltriflat Methan abgespalten und das Ditriflatodiboran(4) [(TfO)B(μ-hpp)]₂ erhalten werden.^[87]



Schema 1.6 Hydrid-Abstraktion von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Anwesenheit einer Lewis-Base wie PCy_3 (oben) und ohne zusätzliche Lewis-Base (unten).

Zu Beginn dieser Arbeit waren sechs verschiedene neutrale und symmetrisch substituierte Derivate der allgemeinen Struktur $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{H}, \text{CCPh}, \text{CCSi}(i\text{Pr})_3, \text{OTf}$) bekannt. Wie *J. Horn* anhand einer tiefgehenden quantenchemischen Analyse zeigen konnte, unterscheiden sich die genannten Verbindungen maßgeblich in ihrer Nukleophilie, der Lage der HOMO-Energie und den Protonenaffinitäten.^[78,87] Der außergewöhnliche Elektronenreichtum der Neutralverbindungen bietet eine Grundlage für eine breit gefächerte Chemie sowie die Stabilisierung kationischer Boranspezies. Diese sollen nun im folgenden Abschnitt genauer behandelt werden.

1.4 Kationische Borane

Kationische Borverbindungen sind in der Regel instabile und hochreaktive Spezies, die eine essenzielle Rolle in der Chemie des Bors einnehmen. Obgleich ihre ungewöhnlichen Eigenschaften für die Forschung sehr früh von Interesse waren, sind viele von ihnen bis heute eher chemische Besonderheiten geblieben. Während bereits die neutralen Verbindungen der dritten Hauptgruppe einen außergewöhnlich großen elektrophilen Charakter aufweisen, ist für die entsprechenden kationischen Spezies eine noch weit höhere Reaktivität zu erwarten. Diese beruht auf der Zunahme des Elektronendefizits sowie mangelnder koordinativer Absättigung des Borzentrums. Obwohl kationische Borane in den letzten Jahren etwas in Vergessenheit geraten sind, erfüllen sie mit ihrer starken Lewis-Acidität eine der wichtigsten Voraussetzungen für die moderne Hauptgruppenkatalyse.^[88] In Anlehnung an den Übersichtsartikel von *Piers* soll im Folgenden ein kurzer Umriss des aktuellen Forschungsstands und der systematischen Klassifizierung kationischer Borverbindungen gegeben werden.^[89,90]

Einfach kationische Borane werden abhängig von der Koordinationszahl des Bors in drei Verbindungstypen unterteilt: die Borinium-(**I**), Borenium-(**II**) und Boronium-Kationen (**III**) (siehe Abbildung 1.7). Borinium-Ionen (**I**) sind nur zweifach koordiniert und weisen daher unter den Borkationen auch die höchste Reaktivität auf. Häufig handelt es sich um Liganden, die als π -Donoren den enormen Elektronenmangel kompensieren können. Eine zusätzliche Stabilisierung erfolgt durch den Einsatz von Substituenten mit sterisch anspruchsvollen Resten, welche in der Lage sind, das Borzentrum von nukleophilen Angriffen zu schützen.^[91] Aufgrund ihrer hohen Reaktivität beschränken sich die bisherigen Untersuchungen und Charakterisierungen dieser Spezies auf Gasphasenanalytik.

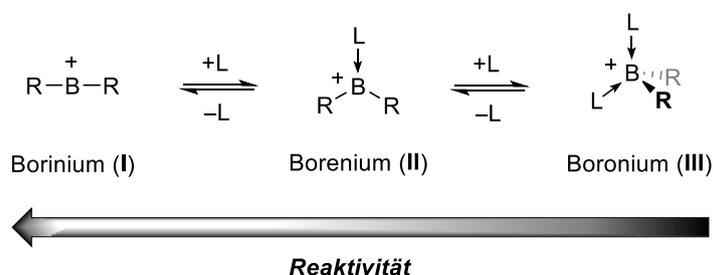


Abbildung 1.7 Schematische Darstellung der drei kationischen Borverbindungen. Die Reaktivität nimmt mit zunehmender Koordinationszahl des Borzentrums ab.

Borenium-Kationen (**II**) sind sp^2 -hybridisiert und dreifach koordiniert. Sie enthalten zwei σ -gebundene Liganden und werden durch eine dative Wechselwirkung zusätzlich stabilisiert. Dadurch sind sie einfacher in der Handhabung als **I** und lassen sich in Lösung untersuchen. Die am weitesten verbreitete Kationenklasse repräsentieren die Boronium-Ionen (**III**). Mit insgesamt vier Substituenten besitzt das Boratom eine gefüllte Koordinationssphäre und ist daher vor nukleophilen Angriffen geschützt.

Da die Donorliganden in **II** und **III** teilweise die positive Ladung des Boratoms kompensieren, findet sich in der Literatur oft eine Formelschreibweise, in der die Formalladungen am Substituenten lokalisiert wird. In Anbetracht der Tatsache, dass Bor elektropositiver als ein N-Ligandenatom ist und quantenchemische Rechnungen beachtliche positive Ladungen am Borzentrum vorhersagen, werden die in dieser Arbeit diskutierten kationischen Spezies als Borkationen, nicht als Ammonium-Ionen, bezeichnet.

Die hohe Reaktivität der Borkationen ist der Grund weshalb sie besonders schwierig zu analysieren sind. In vielen Fällen gelang eine Charakterisierung mittels NMR- und/oder IR-Spektroskopie, wobei die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren gegenüber neutralen Boranen meist tieffeldverschoben sind. Chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta = 30$ bis 38 ppm sind charakteristisch für Borinium-Kationen, während die entsprechenden Boreniumsalze eine NMR-Resonanz bei $\delta = 25$ bis 30 ppm aufweisen. Es gilt allgemein, dass eine geringere Stabilisierung durch den Liganden zu einer höheren positiven Ladungsdichte am Boratom führt, welche sich an einer stärkeren Tieffeldverschiebung bemerkbar macht.^[89,90] Da im Zentrum dieser Doktorarbeit die Eigenschaften und Synthesen guanidinatstabilisierter Boran-Kationen stehen, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die auf diesem Gebiet bisher erzielten Fortschritte gegeben werden.

1.4.1 Synthese und Struktur

Ausgehend von MO-theoretischen Überlegungen lässt sich ein Konzept für die Synthese der Borinium- und Borenium-Kationen entwickeln. In Anbetracht der Tatsache, dass Borkationen nur zwei Elektronen für den Aufbau einer σ -Bindung zur Verfügung stehen, spielt die Stabilisierung dieser Spezies durch die Rückbindung π -donierender Liganden eine essenzielle Rolle. Es überrascht daher nicht, dass beinahe alle bisher untersuchten Borkationen mindestens einen π -rückbindenden Substituenten aufweisen. Die lineare Struktur des Borinium-Ions (**I**) ermöglicht zudem die größtmögliche Überlappung zwischen den freien p -Orbitalen des Bors und den freien Elektronenpaaren des Donors. In diesem Fall ergibt sich ein Allen-ähnliches Strukturmotiv mit maximaler π -Rückbindung und minimaler sterischer Hinderung, welche durch den Einsatz räumlich anspruchsvoller Liganden stark ins Gewicht fällt. Während der abschirmende Effekt durch die Einführung großer Arylgruppen verwirklicht werden kann, ist die Fähigkeit zur π -Rückbindung mit der Anwesenheit von Stickstoff- oder Sauerstoffatomen gegeben.

Synthese von Borinium-Ionen in der Gasphase

In massenspektroskopischen Experimenten wurde bereits sehr früh erkannt, dass Borane (BR_3) nach einer Elektronenionisation in die entsprechenden Borinium-Ionen (BR_2^+) zerfallen können. Besonders erwähnenswert ist an dieser Stelle das von *Dibeler* und *Mohler* erzeugte BH_2^+ -Kation, das im EI-Spektrum von B_2H_6 beobachtet wurde.^[92] Trotz der scheinbaren Einfachheit dieses Systems wurde die Gasphasenchemie des BH_2^+ -Ions erst 1998 tiefgehend untersucht und verstanden. Der aufwändige Versuchsaufbau bestehend aus einer Niederflussionisation im Heliumstrom konnte hierbei die dominierende Bildung größerer Clusterionen verhindern.^[93]

Synthese von Borinium-Ionen in kondensierter Phase

Die Erzeugung der Borinium-Ionen in kondensierter Phase ist grundsätzlich auf zwei Synthesewegen möglich: die heterolytische Spaltung einer Bor-Halogen-Bindung oder den elektrophilen Angriff an B–N-Doppelbindungen (siehe Tabelle 1.1, Nr. 1 und 2). Die in Tabelle 1.1 zusammengestellten Methoden erlauben zwar eine problemlose Erzeugung der Spezies, jedoch liegt die eigentliche Herausforderung in der Isolierung einkristalliner und für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Produkte.

Tabelle 1.1 Zusammenstellung der allgemeinen Synthesewege zu Boriniumkationen in kondensierter Phase.^[89,90] Möglich sind die Synthesen der Borinium-, Borenium- und Boronium-Ionen, sofern ein zusätzlicher Donorligand angeboten wird.

Nr.	Methode	Reaktionsgleichung
1	heterolytische B–X-Spaltung	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \\ \\ \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow \left[\text{R}-\text{B}^+-\text{R}' \right] \bar{\text{M}}\text{X}_{n+1}$ $\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array} + \text{MX}_n \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}^+-\text{X} \end{array} \right] \bar{\text{M}}\text{X}_{n+1}$
2	elektrophiler Angriff auf eine B=N-Doppelbindung	$\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{N}-\text{R}' + \text{Me}_3\text{SiX} \longrightarrow \left[\text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}' \right] \text{X}^-$
3	protischer Angriff auf eine B–N-Bindung	$\begin{array}{c} \text{R}'_2\text{N} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + \text{HX} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{R}'_2\text{N} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{B}^+-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right] \text{X}^-$
4	nukleophile Substitution	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{R}' \\ \\ \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{X} \end{array} + \text{L} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{X}-\text{B}^+-\text{X} \\ \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array} \right] \text{X}^-$
5	Lewis-Basen-Addition an Borinium-Ionen	$\left[\text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{NR}'_2 \right] \text{X}^- + \text{L} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}_2\text{N}-\text{B}^+-\text{NR}'_2 \end{array} \right] \text{X}^-$
6	Metathese	$\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}-\text{B}-\text{X} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{AgY} \xrightarrow{-\text{AgX}} \left[\begin{array}{c} \text{L} \\ \\ \text{R}-\text{B}^+-\text{R}' \end{array} \right] \text{Y}^-$

Der erste Bericht über ein in kondensierter Phase stabiles Boriniumkation, $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}]^+$, wurde im Jahr 1982 von der Gruppe um *Parry* veröffentlicht.^[94] Bereits ein Jahr später folgte die erste Kristallstruktur eines Tetramethylpiperidin-stabilisierten Boriniumsalzes von *Nöth et al.*, welches um Diamido-, Alkyl/Amido- oder Aryl/Amido-substituierte Spezies erweitert wurde (siehe Abbildung 1.8).^[95–101] Eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung konnte jedoch nur im Fall des Benzyl-*tert*-butylaminosubstituierten Kations realisiert werden.

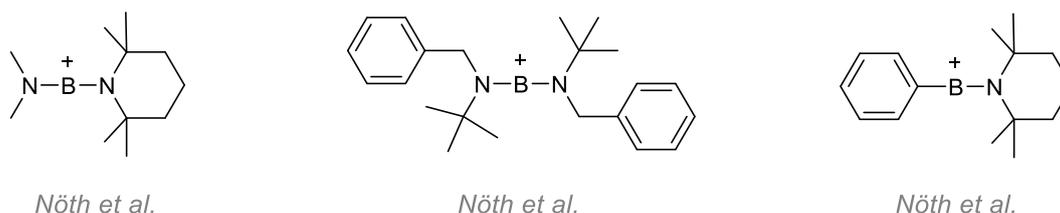
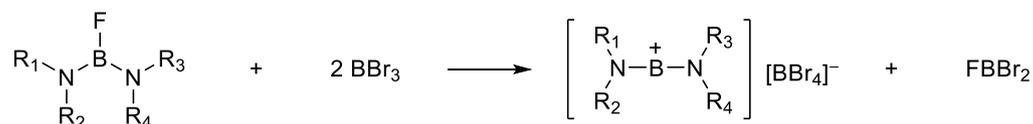


Abbildung 1.8 Auswahl bekannter Vertreter der Substanzklasse der Boriniumkationen. Die Anionen wurden zwecks besserer Übersicht vernachlässigt.

1 Einleitung und Kenntnisstand

Eine der Strategien zur Erzeugung von lösungsstabilen Kationen ist die Funktionalisierung des donierenden Stickstoffatoms mit der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppe (TMS).^[100] Ausgehend von BBr₃ und Fluor(trimethylsilyl)aminoboranen konnte auf diese Art und Weise eine neue Klasse der Boriniumkationen mit sperrigen Aminogruppen geschaffen werden (siehe Schema 1.7).



Schema 1.7 Schematische Reaktionsgleichung der Synthese von TMS-substituierten Bisamidoborinium-Ionen durch Fluorid-Abstraktion.

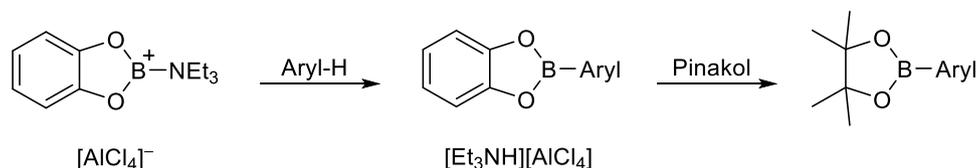
Obschon die Erforschung der Boriniumkationen in kondensierter Phase für eine lange Zeit stagnierte, zeugen die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten von *Stephan et al.* von einem wiederkehrenden Interesse an dieser Substanzklasse.^[101-103] Bei dem von *Stephan et al.* publizierten „verlängerten Borinium-Ion“ handelt es sich um ein Bis(tri-*tert*-butylphosphanimid)boriniumkation mit zwei sterisch anspruchsvollen Liganden, die die Koordinationssphäre und die elektronischen Eigenschaften des Boratoms weitgehend bestimmen. In diesem Fall wird die Stabilität durch eine räumliche Abschirmung des Lewis-aciden Borzentrums sowie eine Delokalisierung der positiven Ladung auf vier Pniktidnachbarn gewährleistet.

Eine weitere Klasse zweifach koordinierter Borkationen stellen die von *Aldridge et al.* untersuchten, terminalen Borylenkomplexe der Zusammensetzung [CpFe(CO)₂(BNCy₂)]⁺ dar.^[104,105] Streng genommen handelt es sich hier jedoch um kein klassisches Borinium-Ion, da nur harte Nukleophile das Borzentrum angreifen. Quantenchemische Rechnungen beweisen zudem einen Doppelbindungscharakter der Fe–B-Bindung und verdeutlichen die Schwierigkeit einer eindeutigen systematischen Abtrennung der Boriniumkationen von anderen zweifach koordinierten Borspezies.

Boreniumkationen

Analog zu den Borinium-Ionen finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele der gezielten Synthese von dreifach koordinierten Borkationen, den Borenium-Ionen. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse zeichnen sich durch die Verwendung sperriger Hilfsbasen und die Inkorporation des Borzentrums in einen fünfgliedrigen Ring aus.^[106-108] Ähnlich wie im Fall

der Boriniumkationen steigt das Interesse an der Erforschung dieser Spezies, wobei der Fokus heutzutage vermehrt auf deren Reaktivität gelegt wird. So untersuchte beispielsweise *Ingleson et al.* im Jahr 2011 eine Borvariante der *Friedel-Crafts*-Reaktion, in welcher ein Catecholatorborenium-Kation eine direkte Arenborylierung ermöglicht (siehe Schema 1.8).^[109,110]



Schema 1.8 Direkte Arenborylierung von Anilinen, Thiophenen und *N*-Heterozyklen als Beispiel für die praktische Verwendung eines Boreniumkations nach *Ingleson et al.*

Über wohldefinierte dreifach koordinierte Borkationen, die Borenium-Ionen, gibt es kaum mehr Veröffentlichungen als über Boriniumspezies. Bis Mitte der 80er Jahre waren nur drei Strukturen bekannt, wobei das reaktive Borzentrum durch den Einsatz einer sperrigen Hilfsbase und den Einbau in einen fünfgliedrigen Ring abgeschirmt wurde. *Jutzi et al.* berichteten über die Synthese und Charakterisierung *N*-Heteroaromatenstabilisierter Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)boran-Kationen (siehe Abbildung 1.9), konnten diese jedoch nur ¹¹B-NMR-spektroskopisch charakterisieren ($\delta = 32.8$ ppm für das Acridin-Addukt und $\delta = 32.8$ ppm für das Phenanthridin-Addukt).^[111]

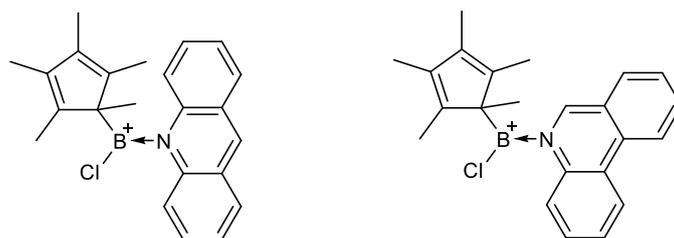
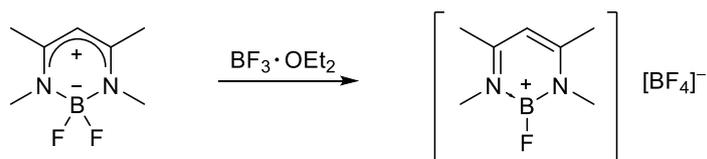


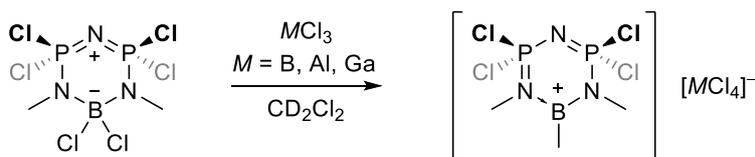
Abbildung 1.9 Lewis-Strukturen *N*-heteroaromatenstabilisierter Borenium-Ionen nach *Jutzi et al.* Als stabilisierende σ -Donoren wurden Acridin (links) und Phenanthridin (rechts) verwendet.

Kuhn et al. beschrieben eine ganze Familie zu Benzol isoelektronischer 1,3,2-Diazaboreniumkationen.^[112] Die Synthese dieser Verbindungen gelingt durch die Fluorid-Abstraktion von einem zwitterionischen sechsgliedrigen β -Diketiminatoborchelat mittels der starken Lewis-Säure $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (siehe Schema 1.9). Die Struktur des erhaltenen Produkts konnte jedoch nur mit Hilfe von AIM-Rechnungen untersucht werden.



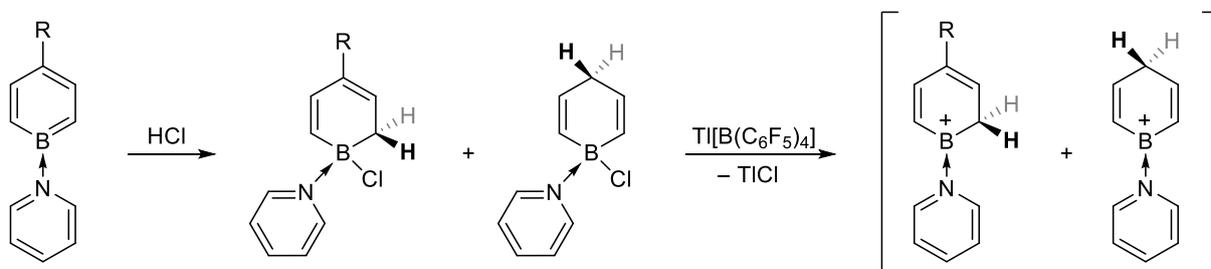
Schema 1.9 Synthese eines 1,3,2-Diazaboreniumkations durch Fluoridabstraktion nach *Kuhn et al.*

Die erste Kristallstruktur eines Boreniumkations wurde erst im Jahr 2004 publiziert. Durch Ersatz der von *Kuhn* verwendeten Methylsubstituenten am Stickstoff durch sperrige aromatische Gruppen ließ sich ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall des Diazaborenium-Salzes von *Cowley et al.* isolieren.^[113] Wie bereits von *Kuhn et al.* postuliert, wies das Kation eine planare Struktur mit einer π -artigen Bindung im Ring. Ein höherer π -Charakter und Planarität wurden in einem von *Manners et al.* im Jahr 1994 beschriebenen Borazin-Phosphazen-Hybridkation gefunden. Dieses konnte durch Halogenid-Abstraktion von einem Boratophosphazen dargestellt werden (siehe Schema 1.10).^[114,115]



Schema 1.10 Synthese eines Borazin-Phosphazen-Hybridkations durch Halogenid-Abstraktion von einem Boratophosphazen nach *Manners et al.*

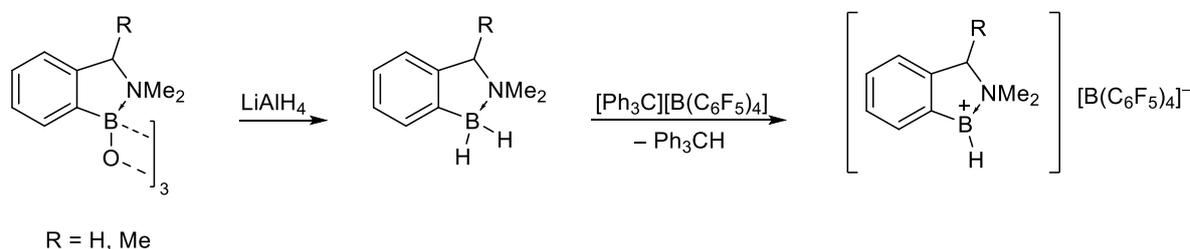
Die Gruppe um *Piers* isolierte zehn Jahre später pyridinstabilisierte Boreniumkationen durch Chlorid-Abstraktion aus den entsprechenden Pyridin-Boran-Vorläuferverbindungen (siehe Schema 1.11) und zeigten, dass derartige Spezies keiner Stickstoffatome im Borazyklus bedürfen.^[116]



R = H, *i*Pr, Me

Schema 1.11 Synthese pyridinstabiler Boreniumkationen durch Chlorid-Abstraktion aus den Pyridin-Boran-Addukten nach *Piers et al.*

Obschon die meisten bekannten Boreniumkationen von starken π -Donorliganden stabilisiert werden, konnten *Vedejs et al.* ausgehend von einem 2,3-Benzazaborolidin eine hydrid- und phenylsubstituierte temperaturinstabile Spezies darstellen (siehe Schema 1.12).^[117]

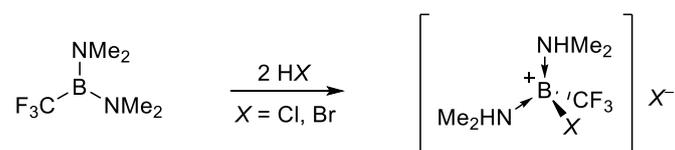


Schema 1.12 Darstellung eines hydrid- und phenylstabilisierten Boreniumkations nach *Vedejs et al.* beweist, dass derartige Spezies ohne starke π -Donorliganden synthetisierbar sind.

Boroniumkationen

Begründet durch ihre gesättigte Koordinationssphäre und Erfüllung der Oktettregel stellen die Boroniumkationen die meistverbreitete Klasse kationischer Borverbindungen dar. Durch die Anwesenheit von zwei kovalent gebundenen Substituenten und zwei σ -Donorliganden führt zu einer energetischen Begünstigung des Grundzustands.

Brauer et al. zeigten bereits im Jahr 1987, dass die Protonierung von Trifluormethylbis(dimethylamido)boran mit HCl oder HBr zu halogenidsubstituierten Boroniumsalzen führt (siehe Schema 1.13).^[118] Die Reaktion wird durch einen protischen Angriff der beiden B–N-Bindungen eingeleitet und von einer nukleophilen Addition des Halogenids ans Borzentrum gefolgt.

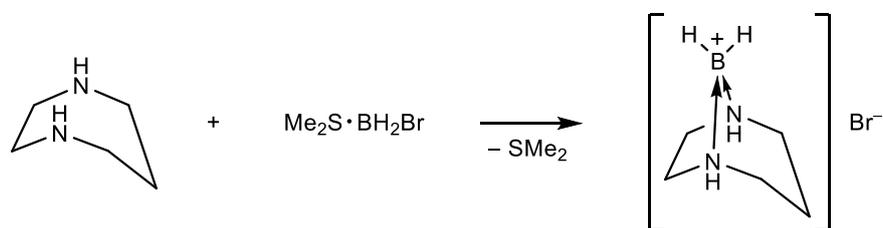


Schema 1.13 Synthese von Trifluormethylhalogenidboroniumsalzen nach *Brauer et al.*

Aufgrund der isosteren Beziehung zwischen Boroniumkationen und sekundären Ammonium-Ionen untersuchten *Davis* und *Madura* ein Boranalogon des biologisch aktiven Tropan-Alkaloids 8-Azabicyclo[3.2.1]octan (siehe Schema 1.14).^[119]

1 Einleitung und Kenntnisstand

Im Rahmen der Studie wurde zwar nicht auf die biologische Wirkung des Moleküls getestet, die DFT-Rechnungen sagten jedoch bemerkenswerte strukturelle Ähnlichkeiten zwischen der Boronium- und Ammonium-Spezies voraus.



Schema 1.14 Einstufige Synthese eines Boroniumanalogons des Tropans 8-Azabicyclo[3.2.1]octan nach *Davis et al.*

Wie bereits im letzten Abschnitt zu Boreniumkationen beschrieben, gelang *Vedejs et al.* die Synthese und Charakterisierung einer 2,3-Benzazaborolidin verwandten Boronium-Verbindung (vergleiche Schema 1.12). Die Kristallstruktur des Kations weist eine verzerrte tetraedrische Umgebung des Borzentrums, welches Teil eines fünfgliedrigen Ringes darstellt, auf.

In Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten zweifach chelatisierenden Stickstoffliganden konnten *Li et al.* im Jahr 2005 zeigen, dass 2,5-Bispyridylpyrazin und 2,2':4',4'':2'',2'''-Quartermopyridin zur Stabilisierung von oligomeren und makrozyklischen Ferrocenboroniumkomplexen geeignet sind (siehe Abbildung 1.10).^[120] Die Bildung der dargestellten Spezies konnte mittels ¹H- und ¹¹B-Spektroskopie sowie FAB-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

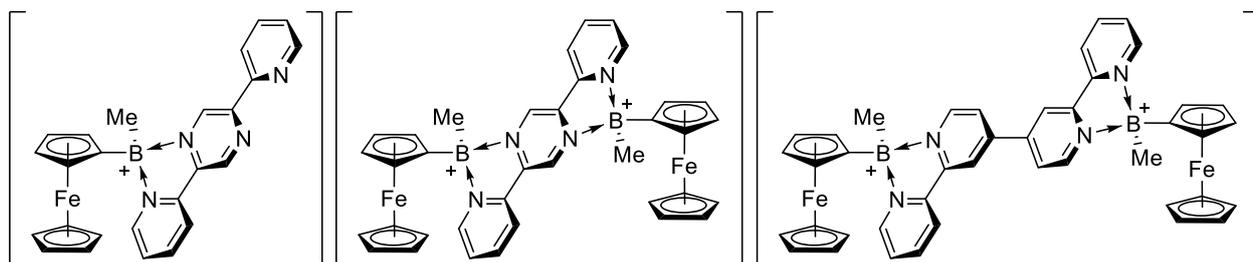


Abbildung 1.10 Ferrocenboroniumkomplex-Kationen mit stabilisierenden, zweifach chelatisierenden aromatischen Stickstoffliganden nach *Li et al.*

Kationische Borverbindungen wurden bereits vor 50 Jahren entdeckt, doch gerade erst in der jüngeren Vergangenheit hat man damit begonnen, die hohen Lewis-Aciditäten und Reaktivitäten dieser Spezies für praktische Anwendungen einzusetzen. Begleitet von den

Entdeckungen und Fortschritten im Ligandendesign wurden neue Wege zur Darstellung und Stabilisierung dieser ausgesprochen instabilen Verbindungen eröffnet. Besonders vielversprechend scheint die Verwendung von speziell entwickelten Borenium- oder Boronium-Ionen als Lewis-saure Katalysatoren in Polymerisationen und der organischen Synthese.

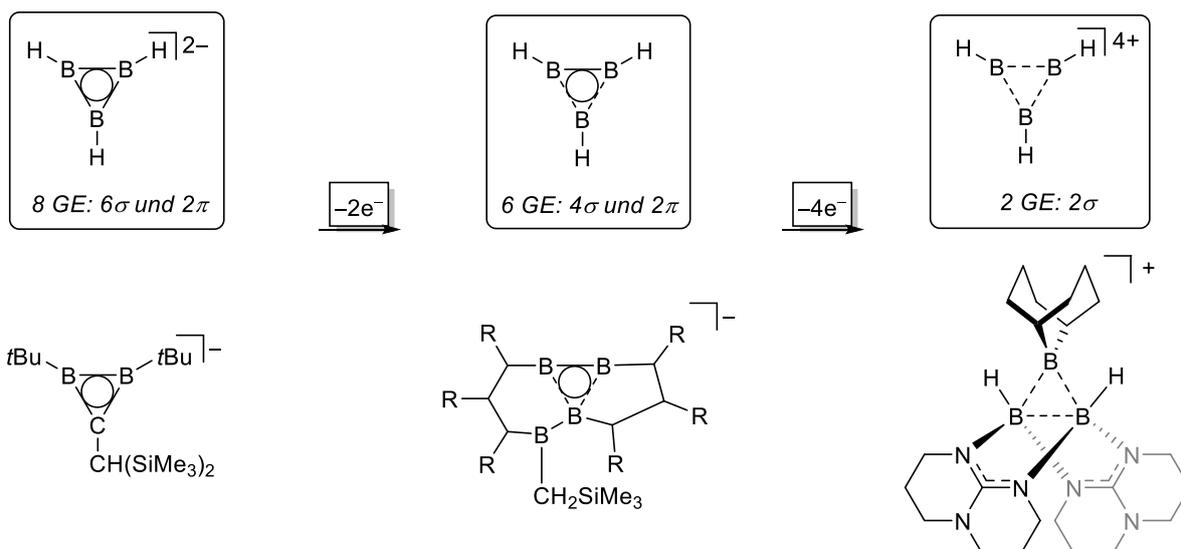
1.5 Elektronendefizitäre Tri- und Tetraboran-Ringverbindungen

Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen beinhalten einige elektronenarme zyklische Borspezies. Im folgenden Abschnitt soll daher, in Anlehnung an den Übersichtsartikel von *Himmel*, ein kurzer Umriss einiger bisher bekannten Vertreter und deren Bindungsverhältnisse gegeben werden.^[121,122]

Elektronendefizitäre B₃- und B₄-Ringe charakterisieren sich durch eine stark ausgeprägte σ - und π -Delokalisierung der Elektronen sowie eine bevorzugte Bildung nicht-klassischer Strukturen mit Mehrzentrenbindungen. Die genannte Delokalisierung setzt zudem die durch σ -Elektronenabstoßung zustande kommende Ringspannung herab, erschwert jedoch gleichzeitig eine konkrete Beschreibung der Bindungsverhältnisse allein auf Grundlage der Messdaten.^[123] In bestimmten Fällen haben sogar zwei oder mehrere Strukturen sehr ähnliche Energien, sodass die anwesenden Substituenten für die Ausbildung einer bevorzugten Geometrie verantwortlich sind. Kleine elektronendefizitäre Bor-Ringe sind prominente Beispiele für σ -Aromatizität, doppelte ($\pi+\sigma$)-Aromatizität und gemischte (π,σ)-Aromatizität.^[124,125] Begründet durch ihre meist vorhandene Toleranz gegenüber verschiedenen Elektronenzahlen bleiben sie in Redox-Prozessen intakt, was deren potenzielle katalytische Anwendung besonders interessant macht.

Ein Vergleich der elektronendefizitären Bor-Ringe mit den entsprechenden Kohlenstoffarenen zeigt viele Ähnlichkeiten, aber auch einige unerwartete Unterschiede. Während die Oxidation kohlenstoffbasierter Arene zum Verlust eines π -Elektrons und daher auch der Aromatizität führt, wird bei den anorganischen Analoga bevorzugt ein σ -Elektron entfernt. Ein Beispiel für derartige Reaktivität ist in Schema 1.15 dargestellt. Die formale $2e^-$ -Oxidation des Triborans $[B_3H_3]^{2-}$ mit sechs σ - und zwei π -Elektronen führt hierbei zum Verlust zweier σ -Elektronen und der Bildung von B₃H₃ mit sechs Gerüstelektronen (GE).

Die große elektronische Flexibilität wird anhand tolerierter Elektronenzahlen deutlich: für B₃-Ringe liegt diese im Bereich von 2–8 sowie 4–10 für ein B₄-Grundgerüst.^[121,122] Als Systeme mit maximaler Elektronenzahl sind beispielsweise Bor-haltige aromatische Heterozyklen zu nennen, werden jedoch im weiteren Verlauf dieses Kapitels nicht näher beleuchtet.^[126,127]



Schema 1.15 Beispiel für das Reaktionsverhalten dreigliedriger zyklischer Borane. Die Triboran(3)-Modellverbindungen sind eingerahmt und die synthetisierten Borverbindungen mit gleicher Gerüstelektronenzahl (GE) darunter abgebildet.

In allen in dieser Arbeit gezeigten Lewis-Strukturen symbolisieren durchgezogene Linien eine klassische 2-Zentren-2-Elektronenbindung ($2c,2e$), während gestrichelte Linien Mehrzentren- σ -Bindungen, meist 3-Zentren-2-Elektronenbindungen ($3c,2e$), darstellen sollen. Ein durchzogener Kreis bedeutet in der verwendeten Konvention zwei delokalisierte π -Elektronen. Die Darstellung des aktuellen Forschungsstands auf dem Gebiet elektronendefizitärer Bor-Ringe beginnt mit den B_3 -Spezies.

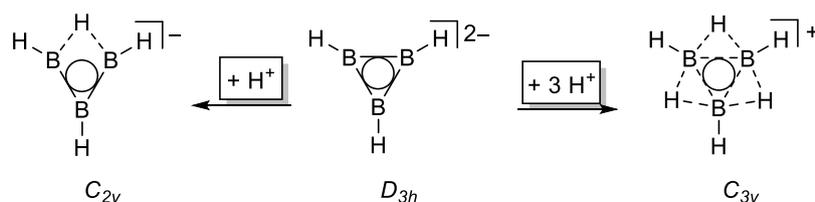
1.5.1 Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse

Elektronendefizitäre zyklische Triboran-Spezies

Moleküle mit elektronendefizitären Strukturen lassen sich durch formale Protonierung oder Oxidation des B_3 -Rings mit maximaler Elektronenzahl, $[B_3H_3]^{2-}$, erhalten.^[128] Schema 1.16 zeigt die hierbei entstehenden Produkte, zusammen mit den quantenchemisch berechneten Symmetrien der Energieminimumstrukturen.

Durch dreifache Protonierung von $[B_3H_3]^{2-}$ wird die monokationische C_{3v} -symmetrische Spezies $[B_3H_6]^+$ erhalten.^[129] Eine alternative planare Struktur mit sechs ($2c,2e$)-B–H-Bindungen und einer delokalisierten ($3c,2e$)-Bindung stellt kein energetisches Minimum dar, sodass die Ausbildung von drei nicht-klassischen ($3c,2e$)-Bindungen bevorzugt wird.

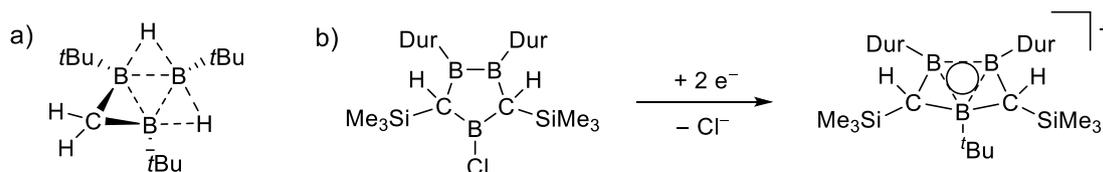
1 Einleitung und Kenntnisstand



Schema 1.16 Strukturen des B_3 - 2π -Arens $[B_3H_3]^{2-}$ sowie $[B_3H_6]^+$ und $[B_3H_4]^-$, welche durch eine dreifache bzw. einfache Protonierung der Ausgangsverbindung $[B_3H_3]^{2-}$ entstehen.^[121,122]

Die Besonderheit dieses Systems liegt in der gemischten (π,σ)-2-Elektronen-Delokalisierung zwischen den drei Boratomen.^[130] Das $[B_3H_6]^+$ -Ion selbst konnte *bis dato* nicht synthetisiert werden, doch es gelang die Isolierung und Charakterisierung mehrerer strukturell verwandten, bishomoaromatischen Verbindungen.^[131-134] In Schema 1.17 a) ist beispielhaft eine neutrale Spezies von *Paetzold et al.* abgebildet.^[135,136]

Das formale Entfernen einer der „klassischen“ B–H-Homobrücken resultiert in einer monoanionischen Spezies mit vier statt zwei bindenden Elektronen zwischen den drei Borzentren.^[121,122] Es folgt nun eine Separation der Elektronen in zwei delokalisierte Bindungen, ein $(3c,2e)$ - σ - und ein $(3c,2e)$ - π -System, wodurch eine doppelte ($\pi+\sigma$)-Aromatizität erreicht wird. Schema 1.17 b) zeigt als Beispiel die Synthese von $[B_3(\text{Dur})_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3))_2(\text{tBu})]^-$ (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl), welches eine Stabilisierung durch verbrückende $\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ -Einheiten anstelle der nicht-klassischen $(3c,2e)$ -B–H–B-Bindungen erfährt.^[137,138]



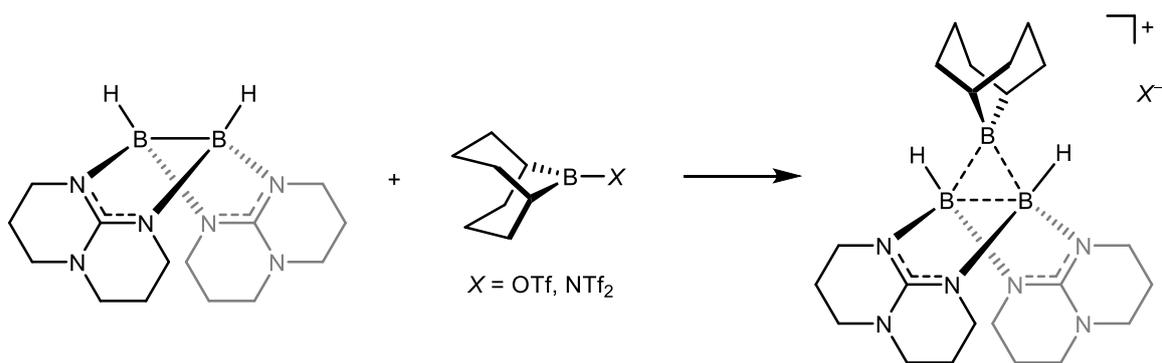
Schema 1.17 a) Beispiel einer trishomoaromatischen Neutralverbindung mit zwei nicht-klassischen B–H–B-Brücken von *Paetzold et al.* b) Synthesemöglichkeiten eines ($\pi+\sigma$)-Aromaten nach *Berndt et al.*

Wie bereits in Schema 1.16 illustriert, führt eine einfache Protonierung von $[B_3H_3]^{2-}$ zur monoanionischen Verbindung $[B_3H_4]^-$. Quantenchemische Rechnungen dieses Systems ergaben eine starke Bevorzugung der abgebildeten nicht-klassischen Struktur, was möglicherweise auf eine starke σ -Elektronenabstoßung im anderen Isomer zurückzuführen ist.^[121,122] Die Darstellung des Triboracyclopropanats $[B_3H_4]^-$ ist bisher nicht gelungen, jedoch konnten *Berndt et al.* ein Derivat mit verbrückenden Alkylresten synthetisieren und

charakterisieren.^[139,140] Das gleichzeitige Auftreten von delokalisierten σ - und π -Systemen lässt das Triboracyclopropanat in die Klasse der $(\pi+\sigma)$ -Aromaten einordnen.

Die formale $4e^-$ - oder $6e^-$ -Oxidation des betrachteten Anions $[\text{B}_3\text{H}_3]^{2-}$ sollte die di- bzw. tetrakationische Spezies $[\text{B}_3\text{H}_3]^{2+}$ oder $[\text{B}_3\text{H}_3]^{4+}$ ergeben. In diesem Fall blieben jedoch nur vier bzw. zwei Elektronen, um eine Bindung zwischen den drei Borzentren aufzubauen. In Anbetracht der enormen elektrostatischen Abstoßung erscheint dies daher als sehr ungünstig. Eine geeignete Strategie zur Stabilisierung solcher Systeme stellt die Anlagerung von Hydriden dar, welche einerseits die elektrostatische Abstoßung herabsetzen und andererseits zwei zusätzliche Elektronen für eine bindende Wechselwirkung zur Verfügung stellen. Eine Anlagerung von fünf Hydriden an $[\text{B}_3\text{H}_3]^{4+}$ führt zum stabilen und seit 60 Jahren bekannten $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ -Ion.^[141]

Ausgehend vom elektronendefizitären $[\text{B}_3\text{H}_3]^{4+}$ -Ion lässt sich durch die formale Addition dreier Hydride und zweier Zwei-Elektronen-Donorliganden (L) das Teilchen $[\text{B}_3\text{H}_6\text{L}_2]^+$ formulieren. Dieses stellt die Modellverbindung für ein bereits in der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickeltes, doppelt guanidinatstabilisiertes Analogon $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ dar. Um dieses zu erhalten, wurde das besonders elektronenreiche sp^3 - sp^3 -hybridisierte Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit dem starken Elektrophil (9-BBN)-trifluormethansulfonat umgesetzt (siehe Schema 1.18).^[142-144] Der dargestellte B₃-Ring zeigt eine erstaunlich hohe thermische Stabilität und bleibt selbst gegenüber starken Hydrid-Abstraktionsmitteln intakt.



Schema 1.18 Synthese von $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ nach *Himmel et al.* Jede verbrückende hpp-Einheit ersetzt formal ein Substituentenpaar (H,L) in $[\text{B}_3\text{H}_6\text{L}_2]^+$.^[143,144]

Das hpp-stabilisierte Derivat zeigt strukturelle Ähnlichkeiten mit dem bereits erwähnten stabilen $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ -Ion, doch wird das chemische Verhalten eher vom kationischen Charakter geprägt. Quantenchemische Rechnungen bewiesen, dass es sich bei dem in der Arbeitsgruppe

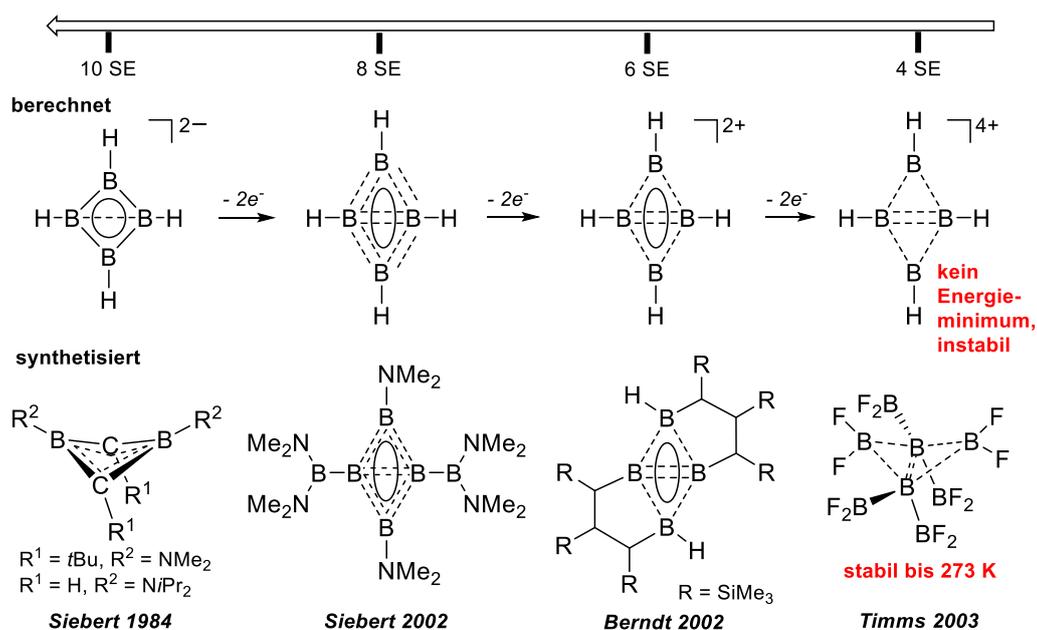
Himmel isolierten Triboran um einen reinen σ -Aromaten handelt und dieser daher neben B_3H_7L das kleinste bekannte σ -Aren mit einer (3c,2e)- σ -Bindung darstellt.

Das in diesem Abschnitt präsentierte Zusammenspiel zwischen σ - und π -Delokalisierung sowie der elektrostatischen Abstoßung prägt die Chemie elektronendefizitärer zyklischer Borane. Welche Auswirkungen der Einbau eines zusätzlichen Borzentrums mit sich bringt, soll nun im folgenden Abschnitt näher besprochen werden.

Elektronendefizitäre zyklische Tetraboran-Spezies

Die Insertion eines weiteren Borzentrums führt zur Ausbildung eines rhomboiden B_4 -Gerüsts mit einer kurzen transannularen B–B-Wechselwirkung, die oftmals als eine gemeinsame Kante zweier 3-Zentren-Bindungen beschrieben werden kann. Daher ist es in der Literatur nicht unüblich, dass Verbindungen mit einem rhomboiden B_4 -Kern als Vorstufen für die Synthese elektronendefizitärer B_3 -Ringe eingesetzt werden. Ähnlich wie bei der Vorstellung der B_3 -Ringe, sollen auch hier die präsentierten Tetraborane durch eine formale Oxidation oder Protonierung der B_4 -Stammverbindung mit der maximalen Gerüstelektronenzahl, $[B_4H_4]^{2-}$ (10 GE), hergeleitet werden.

Das Dianion $[B_4H_4]^{2-}$ enthält vier (2c,2e)- σ -Bindungen und eine delokalisierte π -Bindung im B_4 -Kern. Laut quantenchemischer Rechnungen sollte dieser eine gefaltete Struktur aufweisen, welche auf eine nicht-klassische Hyperkonjugation zurückzuführen ist.^[145] *Siebert et al.* berichteten in den Jahren 1984 und 1991 von einem Derivat des isoelektronischen $C_2B_2H_4$ mit borgebundenen Aminogruppen anstelle der Hydride (siehe Schema 1.13).^[146-148] Wie bereits von *Schleyer et al.* vorhergesagt, handelt es sich um eine nicht-planare, gefaltete Struktur.^[149] *Berndt et al.* synthetisierten einige weitere isoelektronische Verbindungen, darunter auch möglicherweise das erste Derivat von $[B_4H_4]^{2-}$, $[B_4(\mu-C_3H_3(SiMe_3)_3)_2]^{2-}$, unter Beibehaltung des B_4 -Kerns.^[150,151] Zwar konnte die exakte Struktur dieses Moleküls nicht mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, jedoch lässt die Gesamtheit der experimentellen Daten von einem gefalteten B_4 -Ring ausgehen.



Schema 1.19 Oben: Lewis-Strukturen der quantenchemisch berechneten Tetraborane $[B_4H_4]^n$ ($n = -1, 0, +2, +4$) mit Verdeutlichung der besonderen strukturellen Vielfalt sowie der σ - und π -Delokalisierung. Die Strukturen sind nach der Zahl ihrer Gerüstelektronen (GE) geordnet und werden durch formale $2e^-$ -Oxidationsschritte ineinander überführt. Unten: Lewis-Strukturen bekannter isoelektronischer neutraler Borverbindungen.

Die formale $2e^-$ -Oxidation des dianionischen Tetraborats $[B_4H_4]^{2-}$ (10 GE) führt zum neutralen B_4H_4 mit acht Gerüstelektronen. Quantenchemischen Rechnungen entsprechend, nimmt B_4H_4 bevorzugt eine planar-rhomboider C_s -symmetrische Struktur ein, in der ein Wasserstoffatom an einer $B-H-B$ -($3c,2e$)-Bindung beteiligt ist.^[152-155] Hierbei befinden sich nur sechs Elektronen in den $B-B$ - σ -Bindungen, sodass zwei Elektronen ein delokalisiertes, aromatisches π -System ausbilden können.

Abhängig von den Substituenten ist eine Geometrieverzerrung möglich. So wurde beispielsweise ein gefalteter B_4 -Ring in $B_4[N(iPr)_2]_4$ sowie eine tetraedrische Struktur in B_4Cl_4 gefunden.^[49,156] Ein weiteres planares Tetraboran mit acht delokalisierten σ - und π -Gerüstelektronen wurde bereits in Schema 1.19 dargestellt. Es handelt sich hier um das von Siebert *et al.* beschriebene $B_4[B(NMe_2)_2]_2(NMe_2)_2$, welches durch die Reduktion eines Gemischs aus Dichlor(methyl)boran (BCl_2Me) und Dichlorobis(dimethylamino)diboran(4) ($B_2Cl_2(NMe_2)_2$) synthetisiert werden konnte.^[157,158] Während das Hexaboran bevorzugt eine B_4 -Ringstruktur einnimmt, handelt es sich bei der globalen Energieminimumstruktur des analogen $B_6(NMe_2)_6$ um einen sechsgliedrigen Ring. Ähnlich den zuvor beschriebenen Boranen wird hier der enorme Substituenteneinfluss auf die begünstigte Struktur deutlich.

Die formale zweifache Protonierung von $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2-}$ führt zum neutralen B_4H_6 mit sechs Gerüstelektronen. Gemäß quantenchemischen Rechnungen ist seine globale Energieminimumstruktur ein verzerrter Tetraeder, die synthetisierten stabilen Derivate $\text{B}_4\text{H}_2\text{R}_4$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, CH_2tBu oder CMe_2Et) ähneln jedoch dem planaren Isomer.^[152,154,159–161] Ein Tetraboran mit ebenso sechs Gerüstelektronen wird durch die formale $4e^-$ -Oxidation von $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2-}$ zu $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2+}$ erhalten (vergleiche Schema 1.19). Die vier Elektronen werden hierbei aus dem bindenden σ -System entfernt, sodass sich eine Struktur mit vier σ - (verteilt auf zwei $(3c,2e)$ -Bindungen) und zwei π -Elektronen ergibt. Während Abkömmlinge eines Tetraborans(4) bis heute nicht bekannt sind, gelang *Berndt et al.* im Jahr 2002 die Synthese des neutralen Tetraborans(6) $\text{B}_4\text{H}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_3)_2$ mit einem planaren B_4 -Kern (vergleiche Schema 1.19).^[162,163]

Ausgehend von $[\text{B}_4\text{H}_4]^{2+}$ lässt sich durch eine weitere formale $2e^-$ -Oxidation das äußerst elektronendefizitäre hypothetische Tetrakation $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$ mit nur vier Gerüstelektronen formulieren. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) konnten keine Energieminimum-Struktur für dieses Molekül liefern, was möglicherweise der massiven elektrostatischen Abstoßung zwischen den vier HB^+ -Einheiten geschuldet ist. Ein isoelektronisches neutrales Teilchen stellt das Tetraboran B_4H_8 dar. In Übereinstimmung mit den quantenchemischen Untersuchungen von *Hoffmann* und *Balakrishnarajan*, welche für diese Verbindung eine sehr geringe HOMO-LUMO-Lücke und damit einhergehend eine Instabilität voraussagen, konnte B_4H_8 bislang weder isoliert noch strukturell charakterisiert werden.^[164] Eine Möglichkeit der Stabilisierung dieses Systems besteht im Austausch von vier Wasserstoffatomen gegen vier π -donierende Fluoratome, wodurch der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO vergrößert wird.^[164] Die Bindungsverhältnisse dieses rhomboiden B_4 -Gerüsts lassen sich als zwei $(3c,2e)$ - σ -Bindungen mit einer gemeinsamen Kante beschreiben. Trotz des enormen Elektronenmangels gelang *Timms et al.* die Isolierung eines strukturell gefalteten und nur bis ca. 0 °C stabilen Derivats von B_4H_8 , $\text{B}_4\text{F}_4(\text{BF}_2)_4$ (vergleiche Schema 1.19).^[165,166] Dies belegt, dass selbst extrem elektronendefizitäre Borkationen durchaus isolierbar sowie charakterisierbar sind und motiviert weitere Untersuchungen dieser besonderen Verbindungsklasse.

2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen der experimentellen und theoretischen Untersuchungen erhalten wurden. Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung neutraler Diboran(4)-Verbindungen mit variierenden Substituenten präsentiert. Ausgehend von diesen werden mehrere oligokationische Di-, Tri- bzw. Tetraborane hergestellt und die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Elektronenmangel-Verbindungen in einem kombinierten experimentellen und quantenchemischen Ansatz untersucht. Das Zusammenspiel zwischen der Lewis-Acidität und den Elektronendonoreigenschaften liegt hierbei im besonderen Fokus dieses Kapitels.

Inhalt des Kapitels

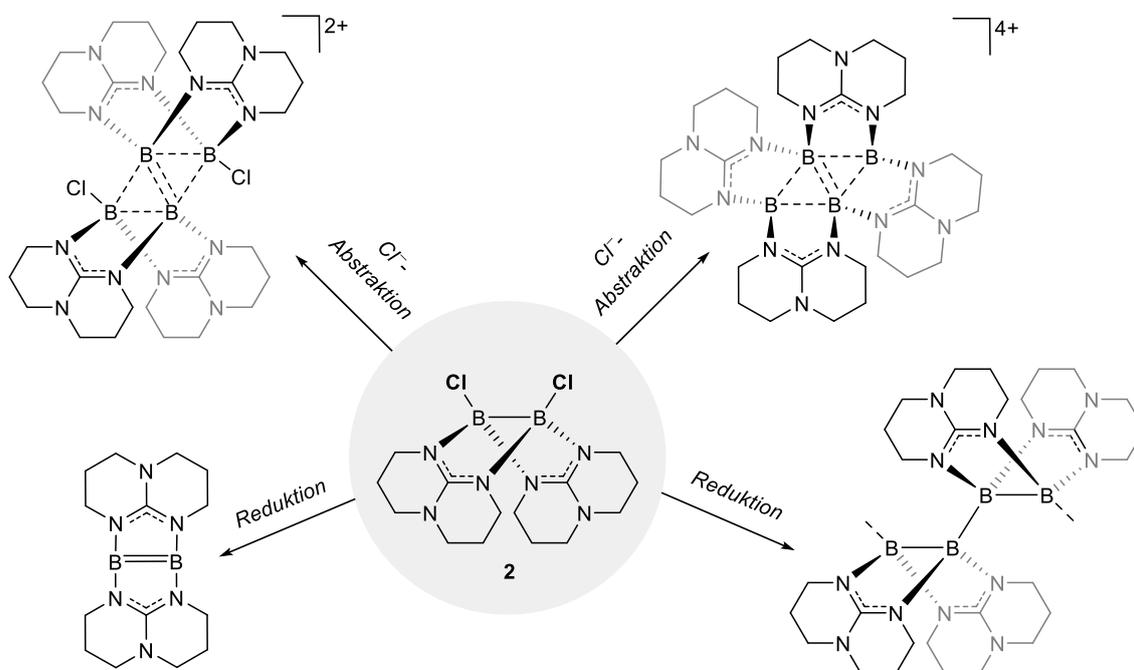
2.1 Neutrale basenstabilisierte Diborane(4)	37
2.1.1 Synthese und Charakterisierung halogener Diborane(4).....	37
2.1.2 Synthese und Charakterisierung alkylierter Diborane(4).....	49
2.2 Synthese und Eigenschaften kationischer Di-, Tri- und Tetraborane	57
2.2.1 Untersuchungen der Folgechemie von $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$	57
2.2.2 Monokationisches Triboran $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$	59
2.2.3 Radikalisches Tetraboran-Trikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$	75
2.2.4 Tetrakationisches Tetraboran $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$	82
2.3 Reaktivität des Diboran-Dikations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$	97
2.3.1 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als Lewis-Säure.....	97
2.3.2 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als Elektronendonore.....	118
2.3.3 $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als redox-aktiver Baustein für Makrozyklen.....	126

2.1 Neutrale basenstabilisierte Diborane(4)

2.1.1 Synthese und Charakterisierung halogenierter Diborane(4)

Das in der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelte zweifach guanidinatstabilisierte Diboran(4) ($[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$, **1**) besitzt eine vielfältige Chemie, welche durch den nukleophilen Charakter der B–B-Bindung bestimmt wird.^[78] Wie bereits in Kapitel 1 beschreiben, ermöglicht der Einsatz des elektronenreichen verbrückenden Liganden die Stabilisierung kationischer Borverbindungen mit interessanten elektronischen Eigenschaften und einzigartiger Reaktivität.^[86,143,144,167–173]

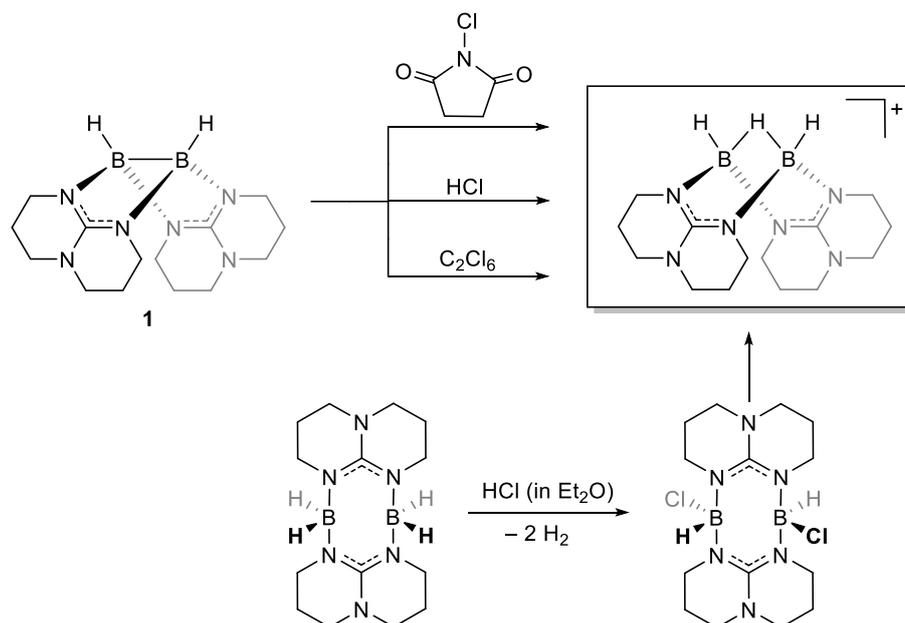
Weitere Verbindungen, welche eine vielversprechende und umfangreiche Folgechemie besitzen sollten, sind die Halogenderivate von **1**, $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I). Diese könnten zum Einen als geeignete Vorläuferverbindungen für die Synthese weiterer Diboran(4)-Derivate fungieren und zum Anderen für den Aufbau von Borketten, -ringen oder -clustern infolge reduktiver Kupplung genutzt werden.^[46,174] Einige der möglichen Reaktionsprodukte des Dichloroborans **2**, das im Zentrum der folgenden Diskussion steht, sind in Schema 2.1 dargestellt.



Schema 2.1 Beispiele für mögliche Folgechemie des Dichloroborans $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) als Stellvertreter der Gruppe halogener Derivate $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ oder I). Eine reduktive Kupplung mehrerer Diboran-Einheiten könnte die Herstellung oligomerer Borketten ermöglichen und die Reduktion eines einzelnen Moleküls zum Diborene, $[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, führen. Dank einer zweifachen Chlorid-Abstraktion könnte eine dem Tetraboran-Dikation verwandte Spezies erhalten werden.^[86,175]

Die Synthese des chlorierten Diborans(4) $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) wird zusätzlich durch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen motiviert, welche für **2** ein um 0.34 eV energetisch tiefer liegendes HOMO im Vergleich zu **1** voraussagen ($E_{\text{HOMO}}(\mathbf{1}) = -4.78$ eV und $E_{\text{HOMO}}(\mathbf{2}) = -5.12$ eV).^[87] Damit sollte es sich bei $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) um ein schwächeres Reduktionsmittel als $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) handeln, sodass eine größere Bandbreite an Elektrophilen als potentielle Reaktionspartner zur Verfügung steht.

Im Arbeitskreis *Himmel* wurden bereits in der Vergangenheit Syntheseveruche von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unternommen. Wie in Schema 2.2 dargestellt, berichtete *A. Wagner* in seiner Dissertation aus dem Jahr 2015 über die Umsetzung des Diborans **1** mit den Chlorierungsmitteln HCl, *N*-Chlorsuccinimid (NCS) und C_2Cl_6 . Der synthetisch sehr elegante Weg, in dem die hydridischen Wasserstoffatome in Chloride überführt werden sollten, erwies sich jedoch nicht als zielführend. Die Reaktionen von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit den oben genannten Chlorierungsreagenzien führten in allen Fällen zur ausschließlichen Protonierung des Diborans und einer darauffolgenden Zersetzung der Verbindung.^[176]

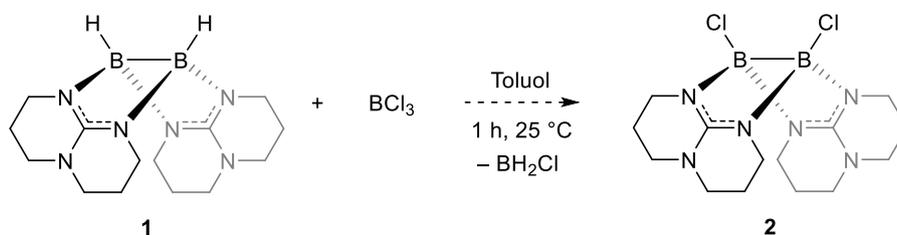


Schema 2.2 Syntheseveruche von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) nach *A. Wagner*.^[176] Sowohl eine direkte Chlorierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**), als auch eine Dehydrochlorierung von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ führten zur protonierten Verbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}]_2^+$ und einer anschließenden Zersetzung des Diborans.

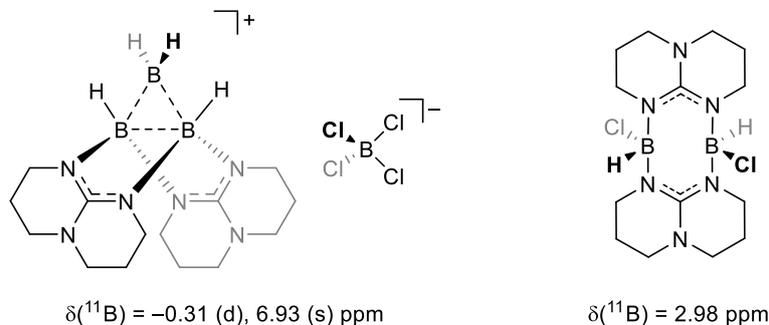
In seiner zweiten Syntheseroute versuchte *A. Wagner* einen Umweg über das Diboran(6), $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Infolge einer einfachen Dehydrochlorierung an jedem Boratom sollte dabei zunächst die Verbindung $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ dargestellt und anschließend mittels einer B–B–

Dehydrokupplungsreaktion in die Zielverbindung überführt werden (vergleiche Schema 2.2). Die experimentellen Befunde haben gezeigt, dass das zunächst erhaltene Zwischenprodukt $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine hohe Reaktivität aufweist und bereits nach kurzer Zeit Folgereaktionen eingeht. Neben der protonierten Diboranspezies $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ wurde hierbei $\text{BHCl}_2\cdot\text{hppH}$ als ein weiteres Zersetzungsprodukt kristallographisch identifiziert.^[176]

Da $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nicht dargestellt werden konnte, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, ob eine direkte Chlorierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mithilfe der Chlorborane BCl_3 , $\text{BHCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ und *B*-Chlorocatecholboran ($\text{ClB}(\text{cat})$) zum Erfolg führt. Bei der Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent BCl_3 in Toluol bei Raumtemperatur reagiert das Edukt vollständig ab und es bildet sich ein braunes Öl. Das ^{11}B -NMR des Produkts in $\text{DCM-}d_2$ zeigt ein intensives Dublett bei $\delta = 2.98$ ppm, sowie drei weitere Signale von geringer Intensität. Der ^{11}B -NMR-Peak des Hauptprodukts besitzt eine gut aufgelöste Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 163$ Hz und entspricht dem von *A. Wagner* beobachteten Signal für das postulierte Diboran(6) $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Eines der Nebenproduktpeaks bei $\delta = -0.31$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 77$ Hz) lässt sich der monokationischen Triboran-Spezies $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ zuordnen (siehe Schema 2.3; eine gezielte Synthese dieses Kations folgt in Kapitel 2.2.2).



NMR-spektroskopische Hinweise



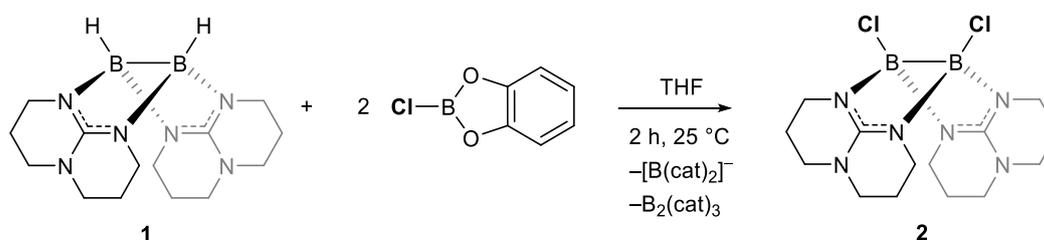
Schema 2.3 Versuchte Synthese von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) durch eine Chlorierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit BCl_3 (oben) und eine Zusammenstellung von NMR-spektroskopisch identifizierten Produkten (unten).

2 Ergebnisse und Diskussion

Das zugehörige Gegenion konnte im ^{11}B -NMR anhand der chemischen Verschiebung bei $\delta = 6.93$ ppm als $[\text{BCl}_4]^-$ identifiziert werden. Im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum lassen sich mehrere Signale mit B_3Cl_2 - und B_3Cl_3 -Isotopenmuster ausmachen. Drei von ihnen können den Kationen $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ ($m/z_{\text{exp}} = 301.2481$, $m/z_{\text{ber}} = 301.2483$), $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-BCl}_2)]^+$ ($m/z_{\text{exp}} = 383.2030$, $m/z_{\text{ber}} = 383.2032$) und $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2\cdot\text{BCl}_3]^+$ ($m/z_{\text{exp}} = 417.1641$, $m/z_{\text{ber}} = 417.1642$) zugeschrieben werden.

Wie bereits von *A. Wagner* beschrieben, zeichnet sich das Zwischenprodukt $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ durch eine hohe Reaktivität und Instabilität aus.^[176] Eine Isolierung der reinen Substanz, ebenso wie die des gewünschten Produkts **2**, blieben daher ohne Erfolg. Die in der Reaktion beobachtete Bildung des B_3 -Monokations kann formal durch die Koordination einer BH_2^+ -Einheit an die nukleophile B–B-Bindung von **1** beschrieben werden. Die Entstehung eines solchen BH_2^+ -Fragments deutet auf eine Abstraktion der hydridischen Wasserstoffatome von **1** durch das Lewis-acide BCl_3 hin.^[177] Um derartige Nebenreaktionen zu unterbinden wurden in folgenden Versuchen weniger Lewis-acide Chlorborane eingesetzt.

Durch die in Schema 2.4 gezeigte Umsetzung von *B*-Chlorocatecholboran mit $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in THF bildet sich nach kurzer Reaktionszeit ein farbloser Niederschlag aus dem gewünschten Produkt $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$.



Schema 2.4 Synthese von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) durch eine Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit zwei Äquivalenten ClB(cat).

Dieses kann durch Filtration als Feststoff isoliert und nach Waschen mit THF und Trocknung bei vermindertem Druck elementaranalysenrein in einer Ausbeute von 46% erhalten werden. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt die Bildung eines einzigen neuen Singulets bei $\delta = 3.64$ ppm und somit eine Tieffeldverschiebung des Signals im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** ($\delta = -2.45$ ppm). Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produkts zeigen komplexe Signalsätze, die in Übereinstimmung mit einer C_{2v} -Symmetrie sind.

Neben NMR-spektroskopischen Beweisen für eine symmetrische Chlorierung beider Boratome wird die Entstehung von **2** durch eine massenspektrometrische Untersuchung bestätigt. Hierbei kann der Molekülionenpeak ($m/z_{\text{exp}} = 368.1624$, $m/z_{\text{ber}} = 368.1626$) gefunden werden, welcher ein, mit der Simulation übereinstimmendes, Isotopenmuster aufweist (EI⁺-Ionisationsmethode, in Abbildung 2.1 gezeigt).

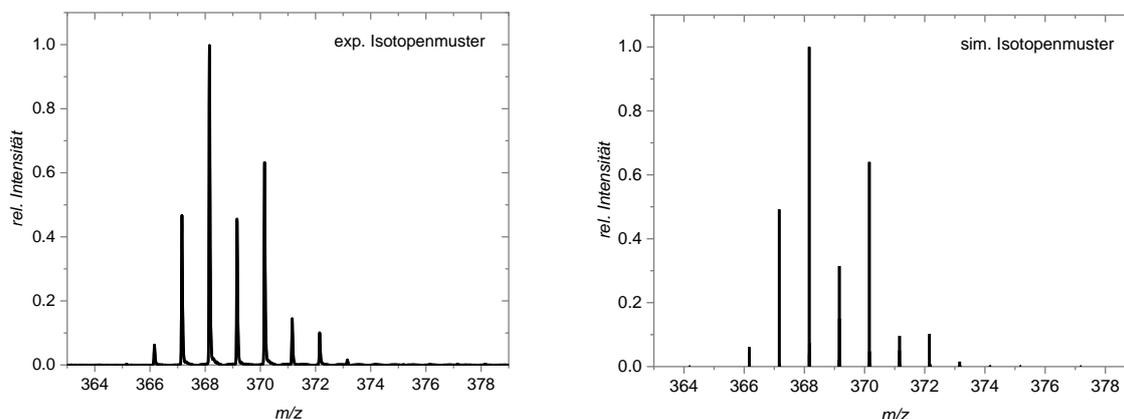


Abbildung 2.1 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster des Molekülionenpeaks aus einem HR-EI⁺-Massenspektrum von **2**, gemessen in einer verdünnten DCM-Lösung.

Ein Indiz für die vollständige Umsetzung von **1** lässt sich ebenfalls aus den IR-Spektren des Edukts und des Produkts entnehmen. Während $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) zwei Banden für die symmetrische und asymmetrische B–H-Valenzschwingung bei 2246 cm^{-1} und 2268 cm^{-1} aufweist, verschwinden diese wie erwartet nach der Reaktion. Die vollständige Charakterisierung der Verbindung gelang mittels Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie. Für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer gesättigten DCM-Lösung von **2** mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die experimentell bestimmte Festkörperstruktur der hierbei erhaltenen farblosen Nadeln ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es ist auffällig, dass die Länge der B–B-Bindung signifikant verkürzt ist ($1.710(3)\text{ \AA}$ in **2** vs. $1.772(3)\text{ \AA}$ in **1**), was auf den elektronenziehenden Charakter der Chlorsubstituenten zurückzuführen ist.^[178] Die B–Cl-Bindungsabstände ($1.905(2)\text{ \AA}$ und $1.900(2)\text{ \AA}$) sind etwas länger als der Literaturwert für eine typische B–Cl-Einfachbindung mit 1.80 \AA .^[179]

Einen Aufschluss über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus gibt ein Blick in die NMR-Spektren des Überstands. Neben dem Produktsignal sind hier unter anderem zwei intensive Peaks bei $\delta = 14.25\text{ ppm}$ und $\delta = 22.93\text{ ppm}$ festzumachen.

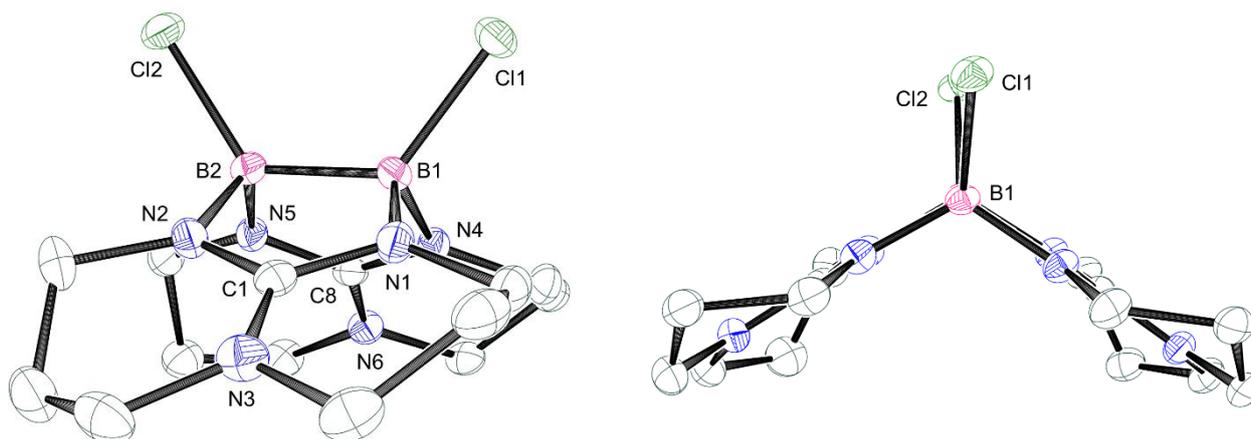
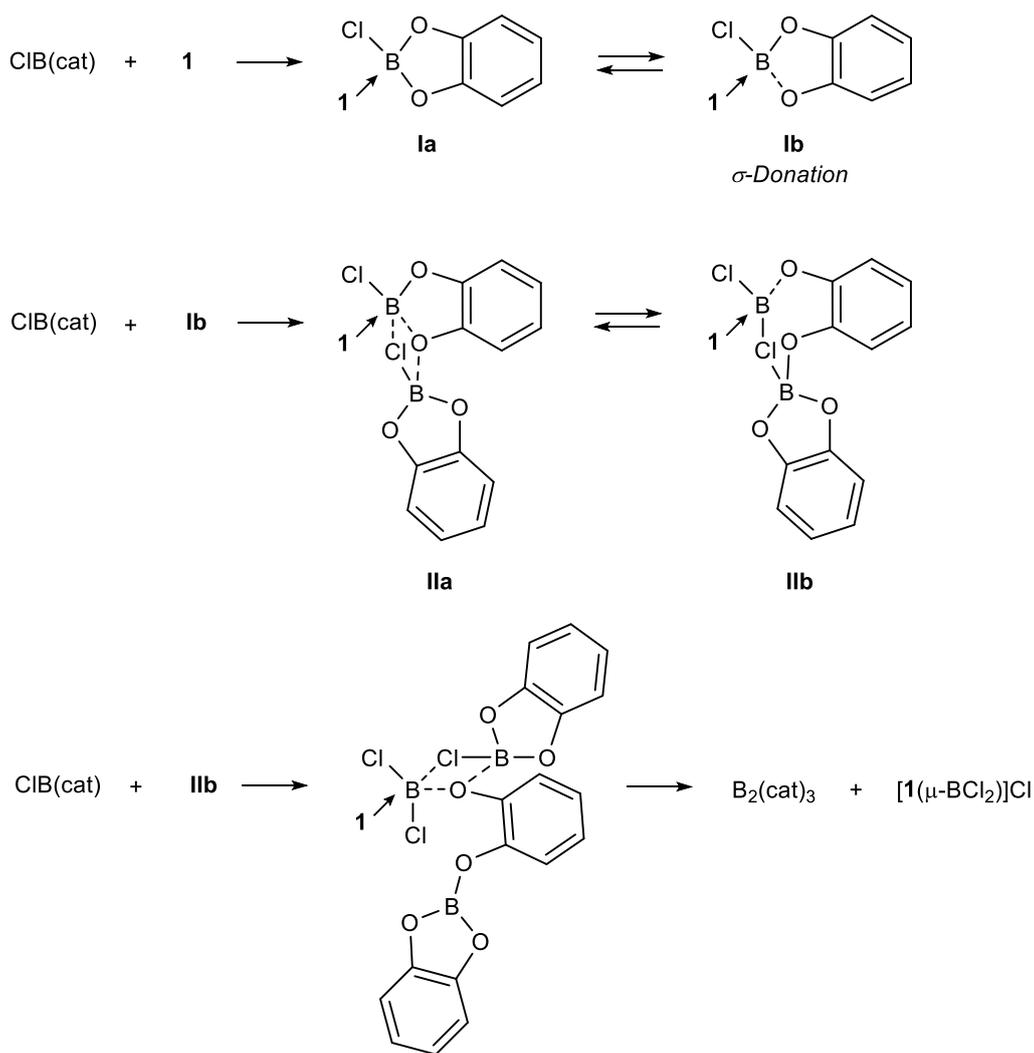


Abbildung 2.2 Festkörperstruktur von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.710(3), B1–Cl1 1.905(2), B2–Cl2 1.900(2), B1–N1 1.547(3), B1–N4 1.536(3), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.541(3), N1–C1 1.344(3), N4–C8 1.348(3), N1–B1–N4 114.26(16), Cl1–B1–B2–Cl2 $-5.5(3)$.

Die Lage der Signale liegt im Bereich der literaturbekannten chemischen Verschiebungen des Anions $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ und der Neutralverbindung $\text{B}_2(\text{cat})_3$.^[180,181] Ausgehend von dieser Beobachtung lässt sich ein möglicher Chlorierungsmechanismus aufstellen, in dem die Koordination des elektronenreichen Diborans **1** an *B*-Chlorocatecholboran ($\text{ClB}(\text{cat})$) den Initialschritt darstellt (siehe Schema 2.5). Durch die Erhöhung der Elektronendichte am Boratom des Catecholborans *via* σ -Donation (**1b**) wird die Anlagerung eines zweiten Komplexes **1b** erleichtert. Eine ähnliche Adduktbildung von **IIa** und **IIb** wurde bereits in der Literatur am Beispiel von $\text{HB}(\text{cat})$ diskutiert.^[182] Der dargestellte Mechanismus lässt die Bildung des monokationischen Trikatens $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BCl}_2)]^+$ ($[(\mu\text{-BCl}_2)]^+$) als eine mögliche Zwischenstufe postulieren. Die Anlagerung der elektrophilen BCl_2^+ -Einheit an die nukleophile B–B-Bindung von **1** könnte hierbei eine entscheidende Rolle in der Hydrid-Chlorid-Substitution spielen. Diese These wird durch quantenchemische Rechnungen unterstützt. Unter Annahme einer Absättigung von BCl_2^+ mit zwei Lösungsmittelmolekülen als $[\text{BCl}_2(\text{thf})_2]^+$ verläuft die Reaktion zu $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BCl}_2)]^+$ bei 25 °C exergon und exotherm ($\Delta G^0 = -101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H^0 = -63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B3LYP-D3/def2-TZVP).

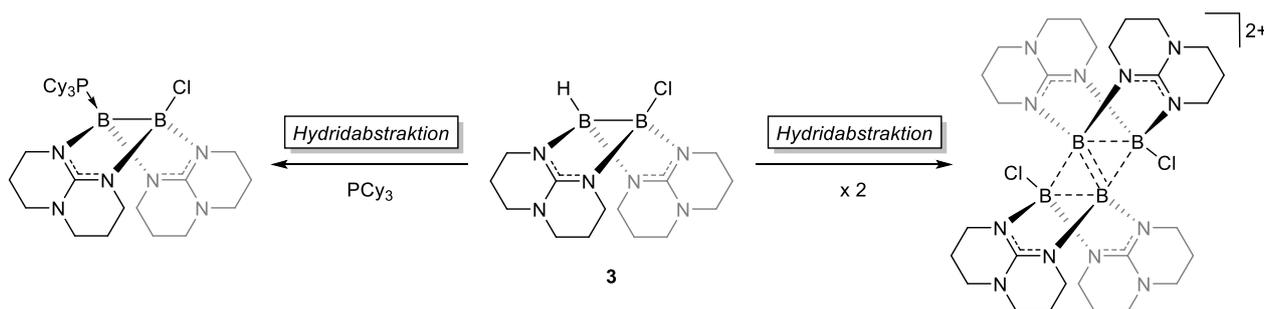
Motiviert durch die vorgestellte Dichlorierung sollte nun analog die Synthese der unsymmetrisch substituierten Verbindung $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ (**3**) versucht werden. Das so erhaltene Monochlorodiboran könnte als Ausgangspunkt für eine Hydrid-Abstraktion und letztendlich zur Darstellung des substituierten B_4 -Dikations $[\{\text{ClB}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2]^{2+}$ dienen.



Schema 2.5 Postulierter Reaktionsmechanismus der Dichlorierung von **1** unter Freisetzung von $\text{B}_2(\text{cat})_3$ als Nebenprodukt. Die elektronenreiche B–B-Bindung bindet zunächst an das Lewis-acide Boratom des Catecholborans.

Dieses sollte eine umfangreiche Folgechemie haben und möglicherweise eine geeignete Vorläuferverbindung für die Verknüpfung mehrerer B_4 -Einheiten darstellen (siehe Schema 2.6 und Kapitel 2.2.1).

Die Synthese der gewünschten Verbindung **3** sollte in vergleichbarer Weise, wie die bereits beschriebene Dichlorierung, durchgeführt werden. Hierfür wird **1** in absolutem THF suspendiert, portionsweise mit einem Äquivalent ClB(cat) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag, welcher durch Filtration isoliert und nach einer Aufarbeitung als die Zielverbindung **3** identifiziert wird.



Schema 2.6 Mögliche Folgechemie des Monochlorodiborans $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$: Hydrid-Abstraktion und anschließende Basenstabilisierung mit PCy_3 (links) sowie die *in situ* Erzeugung eines Diboranyl-Kations mit anschließender Dimerisierung zu einem B_4 -Dikation (rechts).

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in $\text{DCM-}d_2$ zeigt zwei breite Signale bei $\delta = 6.42$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 224$ Hz) und $\delta = -3.47$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 224$ Hz, siehe Abbildung 2.3). Trotz des Vorliegens einer B-H -Bindung in $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ weist keiner der beiden Peaks eine entsprechende Multiplizität bei einer Messfrequenz von 128 MHz auf. Dies lässt sich, ähnlich wie bei der Ausgangsverbindung **1**, auf die Quadrupolrelaxation der ^{11}B -Kerne ($I_{\text{B}} = 3/2$, $Q = 3.55 \cdot 10^{-30}$ m) und die relativ hohe Anisotropie ihrer chemischen Umgebung im Molekül zurückführen.^[183] Um dennoch eine Signalzuordnung zu ermöglichen, wurden die chemischen Verschiebungen quantenchemisch berechnet (BP86-D3/def2-SVP). Die hierbei erhaltenen Werte von $\delta_{\text{ber}} = 6.16$ ppm (B-Cl) und $\delta_{\text{ber}} = -3.26$ ppm (B-H) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Verschiebungen. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum beweist ein unsymmetrisches Substitutionsmuster der Verbindung. Bedingt durch eine Symmetrierniedrigung zeigen die Wasserstoffkerne der verbrückenden hpp-Einheiten von **3** ein komplexeres Signalmuster als die von **2** (siehe Abbildung 2.3). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß zwei Sätze an hpp-Signalen mit nur einem quartären Kohlenstoffpeak bei $\delta = 156.4$ (C_q), 47.3 (N-CH_2), 46.9 (N-CH_2), 44.4 (N-CH_2), 39.3 (N-CH_2), 22.5 (CH_2) und 22.4 (CH_2) ppm zu finden.

Die Stärke der B-H -Bindung lässt sich einfach anhand der entsprechenden Valenzschwingungsfrequenz im IR-Spektrum einschätzen. Der im Festkörper experimentell ermittelte Wert liegt bei 2293 cm^{-1} und ist im Vergleich zu **1** (2266 und 2244 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch die Einführung des elektronenziehenden Substituenten nimmt die Stärke der B-H -Bindung folglich zu. Die beobachtete Schwingungsfrequenz stimmt gut mit der berechneten (BP86-D3/def2-SVP) Wellenzahl von 2376 cm^{-1} überein (siehe Abbildung 2.4).

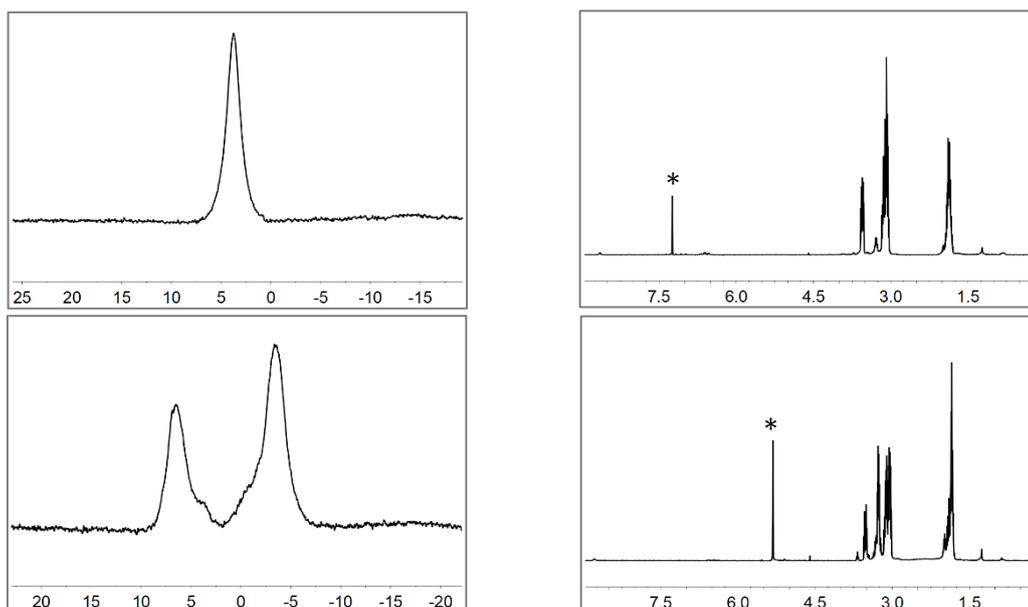


Abbildung 2.3 ^{11}B -NMR-Spektren (128 MHz, DCM-d_2 oder TCM-d , δ in ppm, links) von **2** (oben) und **3** (unten); ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, DCM-d_2 , δ in ppm, rechts) von **2** (oben) und **3** (unten). Die Lösungsmittelsignale sind mit * gekennzeichnet.

Das Basissignal im HR-EI⁺-Massenspektrum liegt bei $m/z = 333.1969$ und entspricht dem Molekülionensignal nach einer Hydrid-Abstraktion $[\text{B}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 333.1937$). Das beobachtete Isotopenmuster passt nicht exakt zum simulierten, was jedoch auf eine mögliche Überlagerung des Signals mit dem Molekülionenpeak von $[\mathbf{3}]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 334.2015$) zurückzuführen ist.

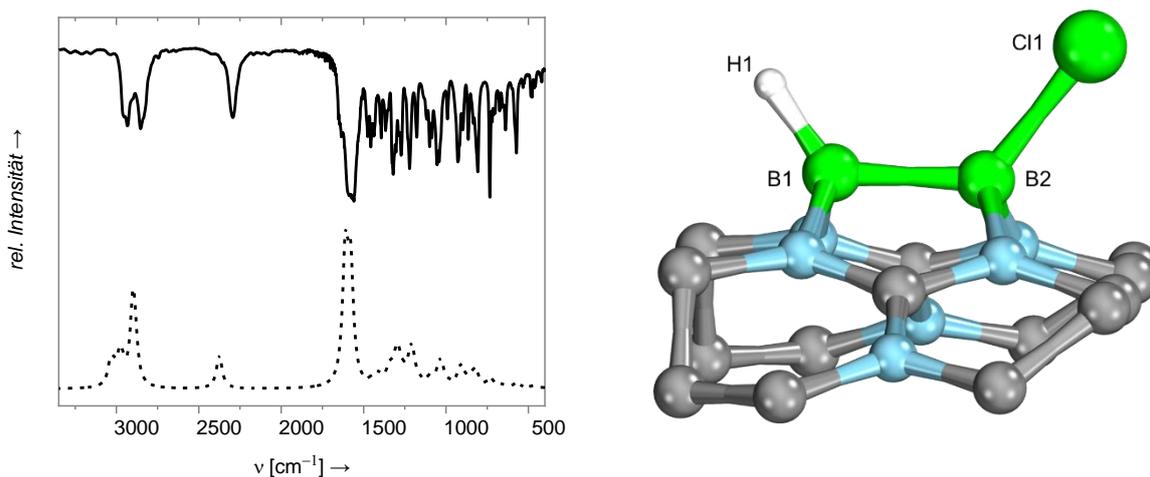


Abbildung 2.4 Links: IR-Spektrum von $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ (**3**) vermessen als KBr-Pressling (—) und berechnetes Schwingungsspektrum (BP86-D3/def2-SVP) (---). Rechts: Für die Simulation verwendete Energieminimumstruktur von **3**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt.

Eine Betrachtung des HR-ESI⁺-Massenspektrums lässt hingegen auf eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten schließen. Die beobachteten Masse-zu-Ladung-Signale bei

$m/z = 140.1456$, 301.3086 und 438.4280 sind dem protonierten Liganden $[\text{hppH}_2]^+$ bzw. dem protonierten Diboran $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ und der Spezies $[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_3]^+$ zuzuschreiben. Die massenspektrometrischen Befunde bezüglich der Instabilität von **3** spiegeln sich auch unter nicht-ionisierenden Bedingungen wider. Wird eine DCM-Lösung von **3** unter Inertbedingungen aufbewahrt, so ist das Diboran bereits nach 4 Tagen vollständig zersetzt. Eine ^{11}B -NMR-spektrometrische Analyse der Lösung zeigt die Bildung eines Gemischs aus drei Zersetzungsprodukten. Eines davon ergibt ein Dublett bei $\delta = 1.91$ ppm mit einer gut aufgelösten Kopplungskonstanten $^1J_{\text{BH}}$ von 111 Hz. Im Zuge der Kristallisationsversuche von **3** konnte das besagte Zersetzungsprodukt aus einem DCM/*n*-Hexan Gemisch bei -35 °C als farblose Nadeln auskristallisiert werden. Hierbei handelt es sich um das Salz $[\text{H}_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_3]\text{Cl}$, dessen Kation bereits im Zusammenhang mit dem HR-ESI⁺-Spektrum erwähnt wurde. Aufgrund der zeitlich limitierten Stabilität von **3** in Lösung ist es nicht gelungen, messbare Kristalle zu erhalten und die Struktur röntgenkristallographisch aufzuklären.

Im Zusammenhang mit der Dichlorierung von **1** wurde ein postulierter Reaktionsmechanismus vorgestellt (vergleiche Schema 2.5). Die wichtigste Erkenntnis hieraus besteht darin, dem Diboran **1** eine BCl_2^+ -Quelle anzubieten, welche zunächst an die B–B-Bindung koordiniert und eine Hydrid-Chlorid-Substitution ermöglicht. Ein hierfür geeignetes Reagenz sollte das Dichloroboran-Dioxan-Addukt, $\text{BHCl}_2\cdot\text{Dioxan}$, darstellen. Um dies zu überprüfen, wurde **1** in Toluol suspendiert und mit einer DCM-Lösung von $\text{BHCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ bei Raumtemperatur versetzt. Bereits nach wenigen Minuten bildet sich ein hellbraunes Öl, welches isoliert und unter vermindertem Druck von Lösungsmittelresten befreit wird.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rohprodukts in $\text{DCM-}d_2$ zeigt einen interessanten Zusammenhang. Neben drei Signalen sehr geringer Intensität sind hier zwei intensive Dubletts bei $\delta = 2.95$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz) und $\delta = -0.30$ ppm ($^1J_{\text{BH}} = 77$ Hz) auszumachen (siehe Abbildung 2.5 für ^1H -entkoppelte Spektren). Diese beiden Signale wurden bereits in den beschriebenen Dichlorierungsversuchen mit BCl_3 beobachtet und sind dem postulierten Diboran(6) $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ sowie der monokationischen Triboran-Spezies $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ zuzuschreiben. Da die erfolgreiche Dichlorierung mit $\text{ClB}(\text{cat})$ in dem koordinierenden Lösungsmittel THF durchgeführt wurde, sollte auch hier der Einfluss des Ethers untersucht werden. Hierfür wird der ölige Rückstand mit THF versetzt und bei

Raumtemperatur gerührt, woraufhin sofort ein hellbeiger Feststoff ausfällt. Dieser wird durch Filtration isoliert, erneut mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

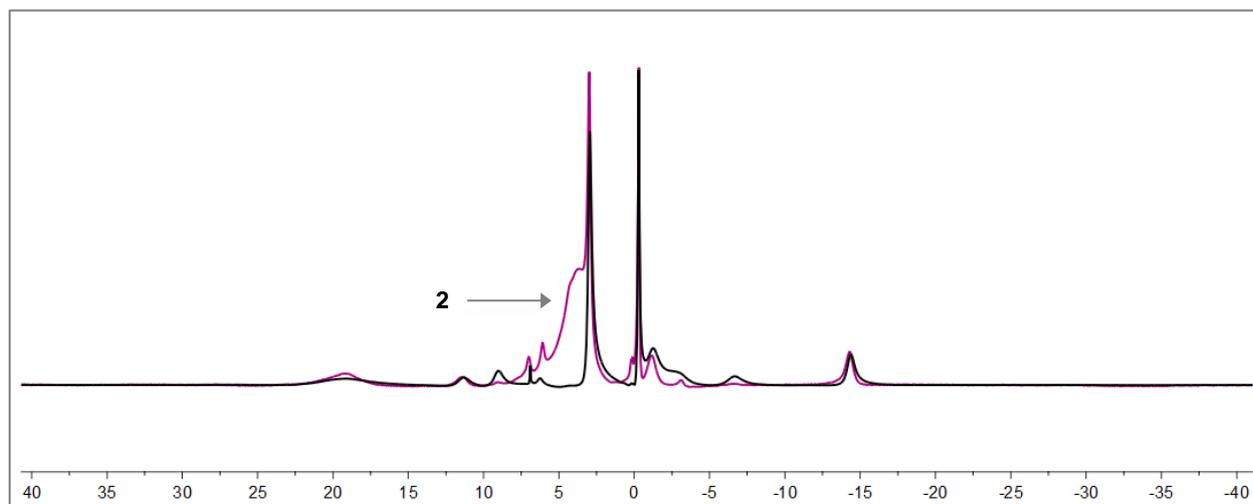


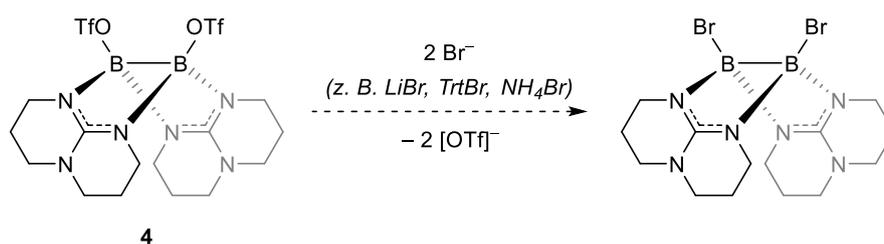
Abbildung 2.5 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$, δ in ppm) in Schwarz des Rohprodukts der Reaktion von **1** und $\text{BHCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und darüber liegend das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$, δ in ppm) desselben Rückstands nach 2-maligem Waschen mit THF in Violett.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Feststoffs in $\text{DCM-}d_2$ zeigt nach wie vor die beiden Peaks bei $\delta = 2.95$ und -0.30 ppm, doch es ist die Bildung eines deutlichen, breiten Singulets bei $\delta = 3.71$ ppm festzustellen (siehe Abbildung 2.5 für ^1H -entkoppelte Spektren). Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit THF bleibt nur dieses, bereits für $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ bekannte Signal übrig. Weitere Analytik des farblosen Produkts zeigt eine Übereinstimmung mit der Verbindung **2**. Das Zielmolekül kann in diesem Fall mit einer Ausbeute von 32% isoliert werden. Die um 14% schlechtere Ausbeute, im Vergleich zur Dichlorierung mit $\text{ClB}(\text{cat})$, lässt sich unter anderem durch das relativ große Lösungsmittelvolumen, welches für das Waschen des Produkts notwendig ist, erklären.

Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnten zwei neue Synthesemöglichkeiten für $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ausgehend von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ entwickelt werden. In Anlehnung an die Dichlorierung sollte nun überprüft werden, ob eine Dibromierung von **1** zu $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$ möglich ist. Hierfür wurde **1** analog mit zwei Äquivalenten *B*-Bromocatecholboran ($\text{BrB}(\text{cat})$) in THF umgesetzt.

Die ersten Unterschiede sind bereits während der Reaktionsführung zu beobachten. Während das Dichlorodiboran **2** nach der Zusammengabe beider Edukte ausfällt, wird bei der Umsetzung mit $\text{BrB}(\text{cat})$ eine klare, gelblich gefärbte Lösung erhalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der viskose Rückstand in

Dichlormethan- d_2 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sechs Signale bei $\delta = 19.23, 18.07, 14.24, 8.03, 7.09$ und -1.15 ppm. Die mit Abstand intensivsten zwei kommen durch das Anion $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ ($\delta = 14.24$ ppm) und das protonierte Diboran $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ ($\delta = -1.15$ ppm, $^1J_{\text{BH}} = 109$ Hz) zustande. Letzteres wird zusätzlich im ESI $^+$ Massenspektrum anhand des Peaks bei $m/z = 301.3072$ ($m/z_{\text{ber}} = 301.2483$) eindeutig identifiziert. Die Abwesenheit eines Signals bei $m/z = 458.0595$ ($[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2^+$) oder $m/z = 459.0673$ ($[\text{H}(\text{BrB}(\mu\text{-hpp})_2]^+$) ist ein Indiz dafür, dass die angestrebte Dibromierung nicht auf dieselbe Art und Weise wie die Dichlorierung realisiert werden kann. Aus diesem Grund wurden die Ansätze an dieser Stelle nicht weiterverfolgt. Ein Vorschlag für eine elegante Alternative zur Darstellung der Zielverbindung $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ist in Schema 2.7 dargestellt. In zukünftigen Arbeiten könnte ausgehend von dem bereits bekannten Ditriflatodiboran(4) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) eine nukleophile Substitution am Borzentrum durchgeführt und untersucht werden.



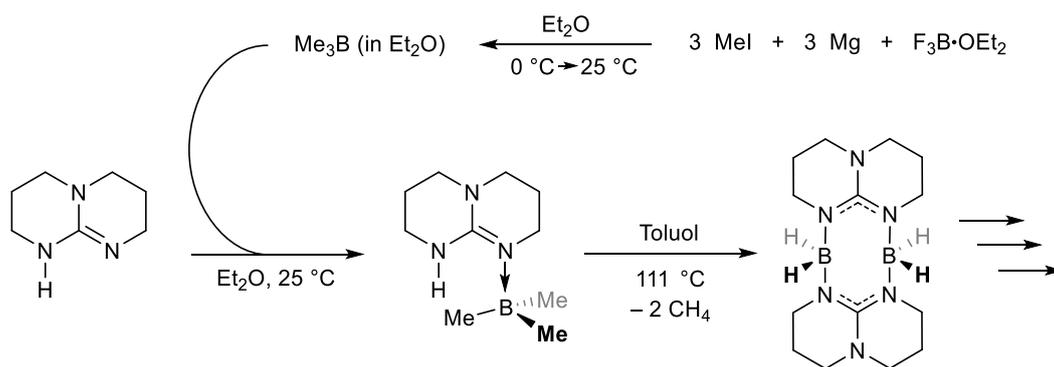
Schema 2.7 Alternativer Synthesevorschlag für das Dibromodiboran $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$. Ausgehend vom literaturbekannten $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit zwei Triflatsubstituenten als Abgangsgruppen könnte durch Zugabe einer Bromidquelle eine nukleophile Substitution an den Borzentren durchgeführt werden.

Zusammenfassend konnten in diesem Unterkapitel zwei neuartige Chlorierungsmethoden des elektronenreichen Diborans(4) **1** vorgestellt und das dichlorierte Derivat $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zum ersten Mal isoliert werden. Da in analogen Umsetzungen zu $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$ lediglich eine Protonierung und anschließende Zersetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eintrat, wurden die Bromierungsansätze nicht weiter verfolgt. Die Arbeiten konzentrierten sich stattdessen in erster Linie auf die Folgechemie von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$, welche nun im Folgenden vorgestellt wird.

2.1.2 Synthese und Charakterisierung alkylierter Diborane(4)

Ausgehend von der dichlorierten Verbindung $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ sollte die Darstellung der dialkylierten Spezies $[\text{XB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($X = \text{Me}$ (**5**) oder $n\text{-Bu}$ (**6**)) versucht werden. Diese könnten unter anderem interessante Unterschiede in ihrer Reaktivität gegenüber Elektrophilen im Vergleich zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ zeigen sowie neue Einblicke in die Reaktivität der B–B- und B–C-Bindung geben.

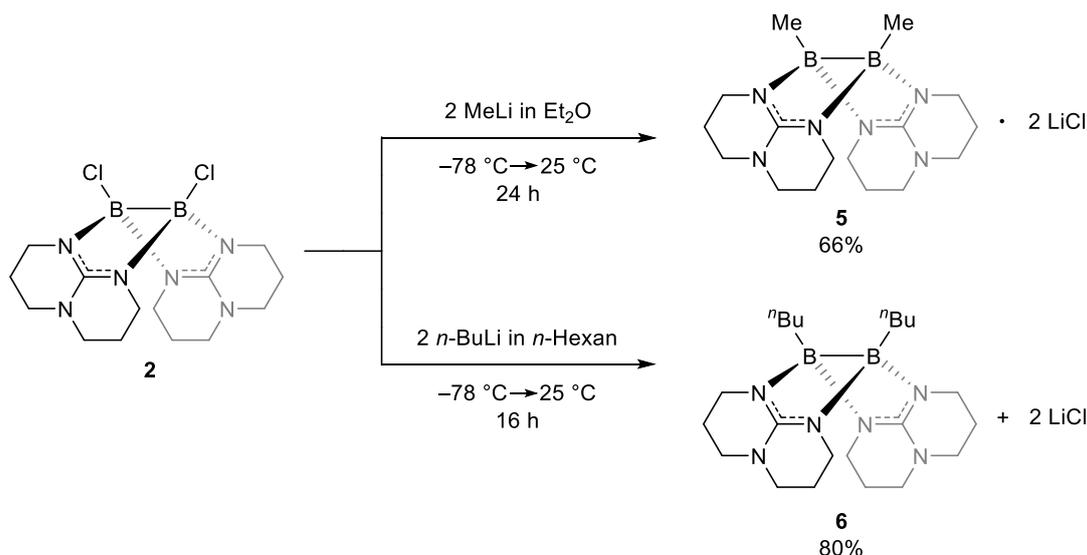
Im Arbeitskreis *Himmel* wurden bereits in den vergangenen Jahren Syntheseveruche von $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unternommen. Wie in Schema 2.8 dargestellt, beschrieb *A. Wagner* in seiner Dissertation zwei mögliche Synthesestrategien. Die erste hiervon beschränkte sich auf eine direkte Methylierung von **1** mit einem Reagenz wie MeLi, MeI/AlCl₃ oder Cp₂ZrMe₂. In allen Fällen konnte hierbei keine erfolgreiche Umsetzung zu **5** beobachtet werden, sodass eine übergangsmetallkatalysierte Dehydrokupplung ausgehend von Me₃B·hppH versucht wurde.^[176] Hierfür wurde das Trimethylboran-Addukt in Toluol gelöst und unter Rückflussbedingungen erhitzt, worauf die Bildung von mehreren Signalen im ¹¹B-NMR-Spektrum berichtet wurde. Trotz versuchter Extraktion konnte die Zielverbindung **5** nicht aus dem Produktgemisch isoliert werden. Die von *A. Wagner* durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuteten jedoch auf die Bildung der Diboran(6)-Vorstufe, $[\text{Me}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, hin.^[176]



Schema 2.8 Syntheseversuch von $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ nach *A. Wagner*.^[176] Während die direkte Methylierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) keine Indizien einer erfolgreichen Umsetzung zeigt, entsteht bei der katalytischen Dehydrokupplung von Me₃B·hppH eine Vielzahl schwer abtrennbarer Nebenprodukte.

Eine in der Literatur etablierte Methode zur Darstellung alkylierter Borane ist die Umsetzung eines entsprechenden halogenierten Vorläufers mit einer Organolithium-Verbindung.^[184–188] In Anlehnung an diese Herangehensweise wird das Dichlorodiboran **2** mit zwei Äquivalenten

MeLi in Diethylether oder zwei Äquivalenten *n*-BuLi in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Die den Umsetzungen zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen sind Schema 2.9 zu entnehmen. Begründet durch die ausgesprochen hohe Reaktivität der Lithiumorganyle, erfolgt die Zugabe des Alkylierungsmittels bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nachdem die Reaktionsgemische langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurden, werden sie 24 (für **5**) oder 16 Stunden (für **6**) weiter gerührt und anschließend das jeweilige Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



Schema 2.9 Synthese der alkylierten Diboran(4)-Derivate $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**5**) und $[(n\text{-Bu})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**6**) ausgehend von der dichlorierten Spezies **2**.

In beiden Fällen wird ein farbloser Feststoff als Rohprodukt erhalten. Dieses enthält neben der Zielverbindung **5** oder **6** zusätzlich das anfallende LiCl. Die Isolierung der reinen Diborane wird daher mittels Extraktion mit heißem Dichlormethan versucht. Bereits in diesem Aufreinigungsschritt werden die Unterschiede im Löslichkeitsverhalten der beiden Alkylderivate deutlich. Während das *n*-Bu-substituierte Diboran in Dichlormethan sehr gut löslich ist, löst sich die methylierte Verbindung nur mittelmäßig. Dies hat zur Folge, dass **6** im Gegensatz zu **5** erfolgreich von dem anorganischen Salz abgetrennt und mit einer Ausbeute von 80% elementaranalysenrein isoliert werden kann. In dem $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ -haltigen Extrakt sind hingegen nach wie vor noch zwei Äquivalente LiCl vorhanden, wie mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte. Selbst nach mehrmaligem Waschen des Rohprodukts mit THF konnte das Salz nicht entfernt werden.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **5** in $\text{DCM-}d_2$ tritt ein scharfes Singulett bei $\delta = -2.28\text{ ppm}$ auf, dessen chemische Verschiebung in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von

$\delta_{\text{ber}} = -4.43$ ppm ist (BP86-D3/def2-SVP). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der hpp-Liganden bei $\delta = 3.26$ bis 2.98 ppm (N-CH_2) und $\delta = 1.83$ - 1.79 ppm (CH_2) zu erkennen. Die Protonen der Methylgruppe sind durch die elektronenreiche Umgebung des Diborans besonders gut abgeschirmt und ergeben ein Singulett im negativen Bereich des Spektrums bei $\delta = -0.38$ ppm. Auch der ^{13}C -Kern der Methylgruppen erfährt erwartungsgemäß eine Verschiebung des Messsignals zu höheren Feldstärken und tritt als ein stark verbreitetes Signal bei $\delta = -0.5$ ppm auf. Die beobachtete Verbreiterung lässt sich hier mit dem Quadrupolmoment des benachbarten Boratoms in Einklang bringen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zudem nur einen Signalsatz für die verbrückenden hpp-Einheiten auf, wodurch das symmetrische Substitutionsmuster der Borzentren belegt wird.

Die charakteristischen Banden im IR-Spektrum sind zum einen die typischen C–H-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2948, 2932, 2857$ und 2746 cm^{-1} und zum anderen die C=N-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1583$ cm^{-1} .

Massenspektrometrische Untersuchung (EI^+ -Ionisationsmodus) des Feststoffs, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, bestätigt die erfolgreiche Synthese von **5** durch ein passendes Signal des Molekülions und ein mit der Simulation übereinstimmendes Isotopenmuster. Zusätzlich zum Molekülionenpeak zeigt sich das Signal des $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ -Kations unter Abspaltung eines Methylrests von **5**.

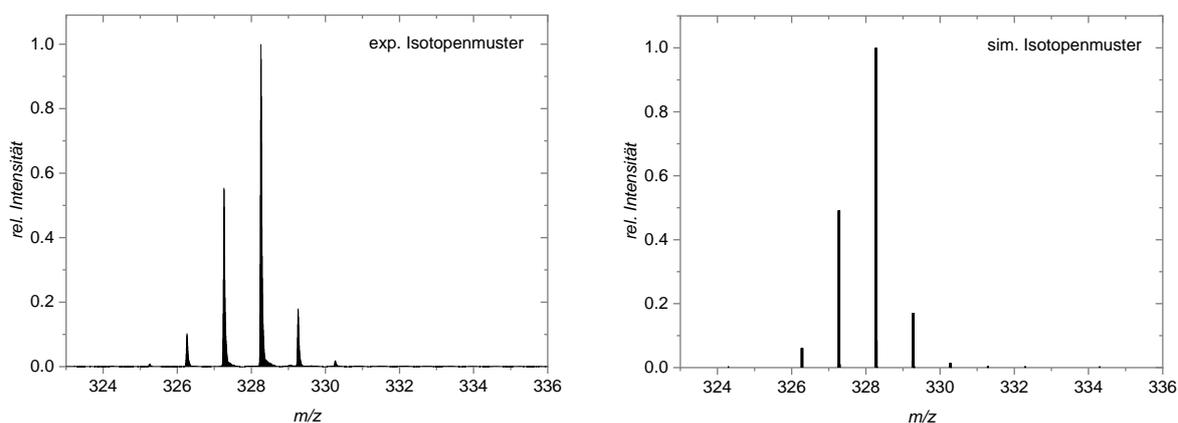


Abbildung 2.6 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster des Molekülionenpeaks aus einem HR- EI^+ -Massenspektrum von **5**, gemessen in einer verdünnten DCM-Lösung.

Analog zu **5** zeigt auch das ^{11}B -NMR-Spektrum von **6** ein einziges Singulett, welches im Vergleich zum Edukt **2** ins Hochfeld verschoben ist ($\delta = -1.38$ ppm) und dessen chemische Verschiebung gut mit dem quantenchemisch berechneten Wert von $\delta_{\text{ber}} = -3.16$ ppm übereinstimmt (BP86-D3/def2-SVP). Das ^1H -NMR-Spektrum in Dichlormethan- d_2 zeigt keine

wesentlichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der hpp-Signale im Vergleich zum Methylderivat. Es treten zusätzliche Multipletts für die Protonen der *n*-Bu-Substituenten auf, welche bei $\delta = 1.37\text{-}1.15$ (CH_2), $1.07\text{-}0.99$ (CH_2), $0.92\text{-}0.82$ (CH_3) und $0.39\text{-}0.35$ (B-CH_2) ppm lokalisiert sind. Es ist auffällig, dass die Wasserstoffkerne der borgebundenen CH_2 -Gruppe keine so starke Abschirmung wie in **5** erfahren. Die butylierte Variante weist ähnlich wie $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ eine deutliche Verbreiterung des borgebundenen Kohlenstoffsignals im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf. Die Kopplung mit dem $I = 3/2$ Quadrupolkern von ^{11}B verringert die Spin-Spin-Relaxation der ^{13}C -Kerne und führt zu einer Verbreiterung der Signale.^[189,190] Es war somit nicht möglich den entsprechenden Peak bei Raumtemperatur zu detektieren, sodass dessen Zuordnung mittels $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR vorgenommen wurde. Die gesuchte Kernspin-Resonanz ist hier deutlich erkennbar bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 18.3$ ppm.

Im HR-EI⁺-Massenspektrum von **6** liegt der Basispeak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis $m/z = 355.2950$ und entspricht dem Molekülion abzüglich eines *n*-Bu-Substituenten. Ein passendes Signal des Molekülions erscheint hingegen bei $m/z = 412.3644$.

Für eine Röntgenstrukturaufklärung geeignete Kristalle konnten aus einer gesättigten Diethylether-Lösung (für **5**) bzw. aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung (für **6**) erhalten werden (siehe Abbildungen 2.7 und 2.8). Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die B–B-Bindungsabstände der Diborane sind mit $1.742(2)$ (**5**) und $1.755(3)$ Å (**6**) sehr ähnlich und in beiden Fällen länger als die B–B-Bindung des Edukts $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit $1.710(3)$ Å. Die B–C-Bindungslängen liegen mit $1.6235(19)$ und $1.6232(18)$ Å (**5**) bzw. $1.6165(4)$ und $1.6212(6)$ Å (**6**) im typischen Bereich einer B–C-Einfachbindung in Diboran(4)-Molekülen.^[191] Für beide Alkylderivate ist eine Verlängerung des Bindungsabstands zwischen den Bor- und Stickstoffatomen des hpp-Liganden im Vergleich zur Ausgangsverbindung **2** zu verzeichnen.

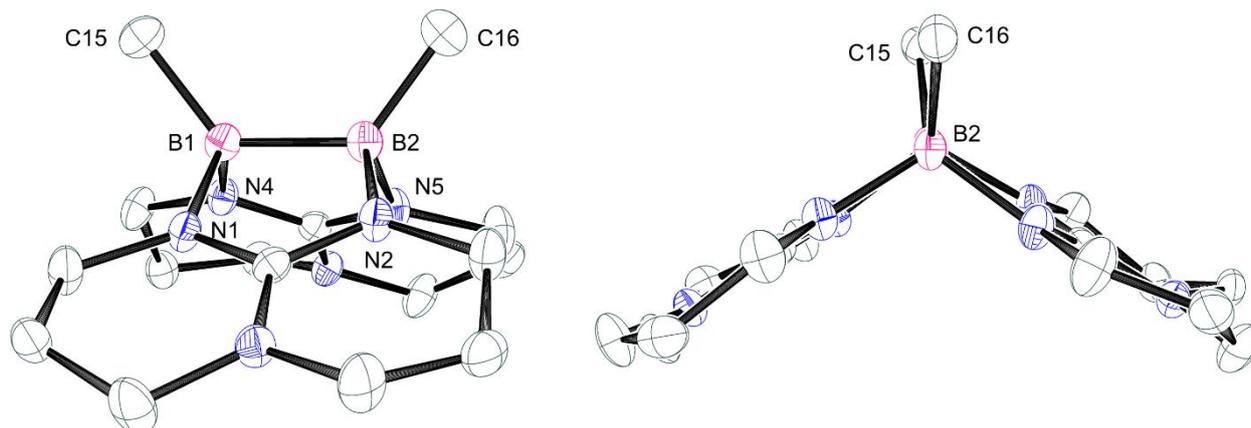


Abbildung 2.7 Festkörperstruktur von $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**5**) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Zur besseren Übersicht wird nur ein Satz fehlgeordneter hpp-Liganden gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.742(2), B1–C15 1.6235(19), B2–C16 1.6232(18), B1–N1 1.5876(17), B1–N4 1.5818(17), B2–N2 1.5843(17), B2–N5 1.5886(17), N1–B1–N4 109.42(10), C15–B1–B2–C16 –9.2(2).

Mit den N–B–N-Winkeln von 109.4° (**5**) bzw. 108.9° (**6**) sind die hpp-Einheiten dachartig angeordnet. Es ist interessant, dass die terminalen Kohlenstoffatome der *n*-Bu-Reste von **6** in unterschiedliche Richtungen abgewinkelt sind. Quantenchemischen Untersuchungen zufolge wäre eine Anordnung in dieselbe Richtung günstiger (siehe Seitenansicht in Abbildung 2.9), jedoch könnten die in der Kristallstruktur auftretenden Packungseffekte von Bedeutung sein.

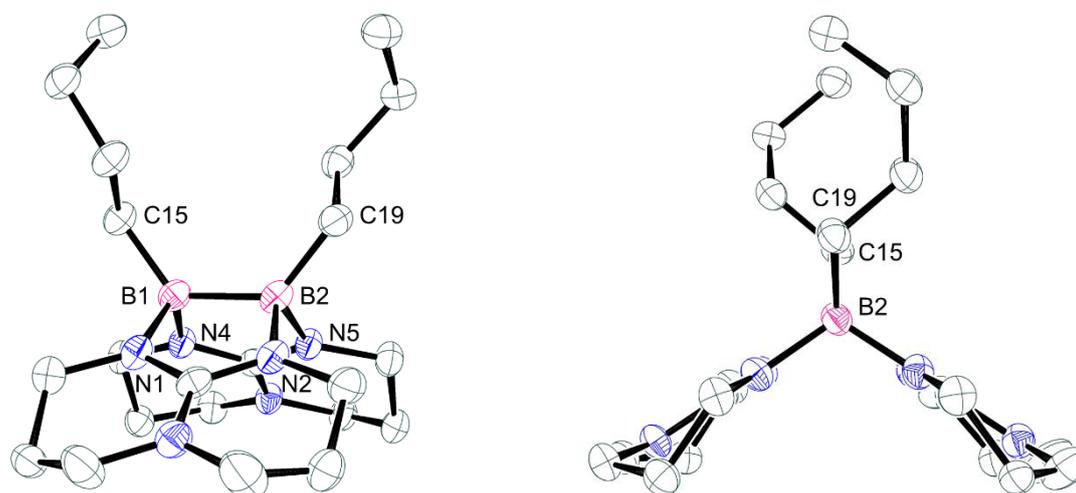


Abbildung 2.8 Festkörperstruktur von $[(n\text{-Bu)B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**6**) in zwei unterschiedlichen Ansichten. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Zur besseren Übersicht wird nur ein Satz fehlgeordneter hpp-Liganden gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.755(3), B1–C15 1.6165(4), B2–C19 1.6212(6), B1–N1 1.5928(5), B1–N4 1.5882(6), B2–N2 1.5916(5), B2–N5 1.5888(5), N1–B1–N4 108.9, C15–B1–B2–C19 2.0.

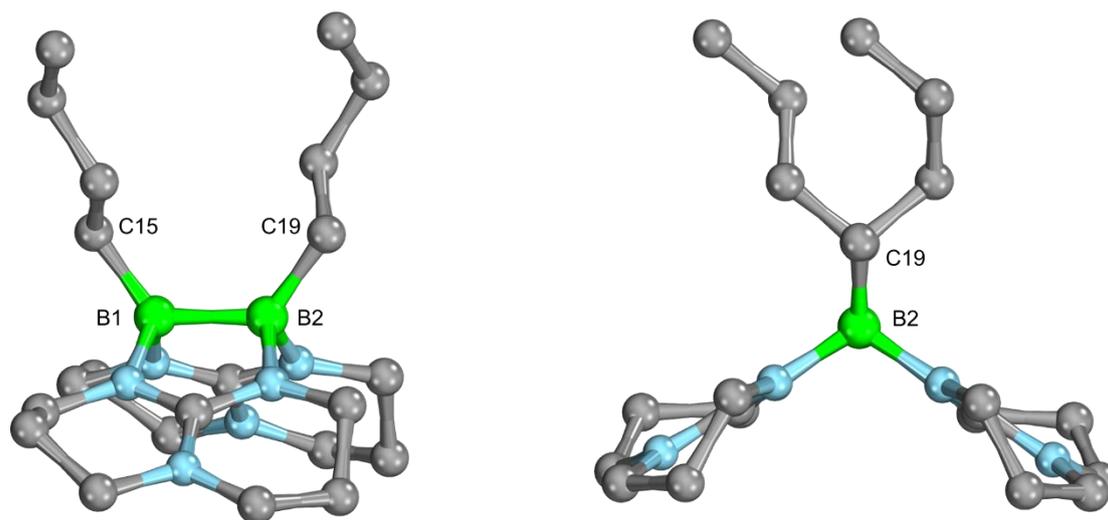
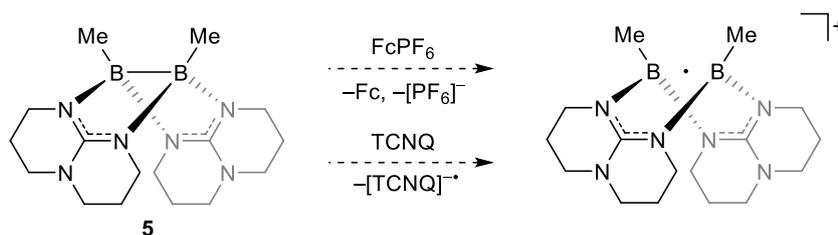


Abbildung 2.9 Quantenchemisch berechnete Energieminimumstruktur (B3LYP-D3/def2-TZVP) von $[(n\text{-Bu})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**6**) aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): B1–B2 1.753, B1–C15 1.620, B2–C19 1.622.

Motiviert durch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP), welche für **5** eine vergleichsweise hohe HOMO-Energie von -4.53 eV voraussagen (vergleiche $E_{\text{HOMO}}(\mathbf{2}) = -5.12$ eV und $E_{\text{HOMO}}(\mathbf{4}) = -6.15$ eV)^[87], wurde in weiterführenden Arbeiten der Versuch einer chemischen Oxidation des Methylderivats unternommen. Hierfür wurden milde Oxidationsmittel wie Ferrocenium Hexafluorophosphat (FcPF_6) oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) gewählt und im äquimolaren Verhältnis mit **5** in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Schema 2.10 illustriert die erwünschte $1e^-$ -Oxidation von $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unter Ausbildung einer B–B-Einelektronenbindung.



Schema 2.10 Untersuchte Umsetzung des methylierten Diboran(4)-Derivats $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**5**) mit den Oxidationsmitteln FcPF_6 oder TCNQ.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Oxidationsprodukts mit FcPF_6 in Dichlormethan- d_2 zeigt nur ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.17$ ppm. Da jedoch für das in Schema 2.10 gezeigte Reaktionsprodukt ein paramagnetischer Charakter erwartet wird, ist die Anwesenheit eines wohl definierten NMR-Signals ein Indiz dafür, dass eine

diamagnetische Spezies gebildet wurde. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Sätze an hpp-Signalen zu finden, was auf die Entstehung einer unsymmetrisch substituierten Diboran-Verbindung schließen lässt und im Widerspruch zur Anwesenheit nur eines ^{11}B -NMR-Signals steht. Einen Aufschluss hierzu liefert die Röntgenkristallstrukturanalyse der aus DCM/ Et_2O erhaltenen Einkristalle von $[\text{hppH}_2][\text{PF}_6]\text{Cl}$. Es wird deutlich, dass das symmetrische Oxidationsprodukt zu einer Zersetzung neigt und dabei den protonierten Liganden $[\text{hppH}_2]^+$ freisetzt, welcher für den zweiten Signalsatz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verantwortlich ist. Der ^{13}C -Peak der Methylgruppe tritt bei $\delta = 0.90$ ppm auf und ist damit im Vergleich zu **5** etwas ins Tieffeld verschoben ($\delta = -0.30$ ppm). Die ^{13}C -Kerne der CH_3 -Gruppen werden folglich entschirmt, sodass möglicherweise eine kationische Spezies vorliegt.

Im HR-ESI⁺-Massenspektrum tritt neben der charakteristischen Eduktfragmente bei $m/z = 313.2508$ ($[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2\text{Me}]^+$) und 328.2728 (**5**⁺) ein Signal mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis $m/z = 347.2706$ auf. Dieses entspricht dem Kation $[\mathbf{5}+\text{F}]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 347.2702$), welches möglicherweise das Hauptprodukt der Oxidation von **5** mit FcPF_6 darstellt. Dies ist insofern plausibel, da das gewünschte Produkt (vergleiche Schema 2.10) ein Lewis-acides Radikal ist und sich daher dem $[\text{PF}_6]^-$ -Ion gegenüber reaktionsfreudig zeigen könnte. Um derartige Nebenreaktionen zu verhindern, wurde das $[\text{PF}_6]^-$ -freie Oxidationsmittel TCNQ eingesetzt.

Direkt nach der Zusammengabe von **5** und TCNQ färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelgrün und gab damit ein erstes Zeichen für die Oxidation des Diborans und die Bildung von $[\text{TCNQ}]^-$. Aufgrund des paramagnetischen Charakters des Reaktionsgemischs war die Aufnahme aussagekräftiger NMR-Spektren nicht möglich. Durch Übersichten einer Acetonitril-Lösung des Reaktionsprodukts mit Diethylether konnten jedoch schwarz-grüne und für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Ähnlich der Reaktion mit FcPF_6 erwiesen sich diese als das Zersetzungsprodukt $[\text{hppH}_2][\text{TCNQ}]_2$ (siehe Abbildung 2.10).

Im Rahmen der durchgeführten Oxidationsexperimente von $[\text{MeB}(\mu\text{-hpp})]_2$ war es nicht möglich, die radikalkationische Spezies **5**⁺ zu isolieren oder zu charakterisieren. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit der hohen Reaktivität und Instabilität des Radikals geschuldet und könnte in künftigen Arbeiten durch den Einsatz von Radikalabfangreagenzien, wie beispielsweise TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl), verifiziert werden.

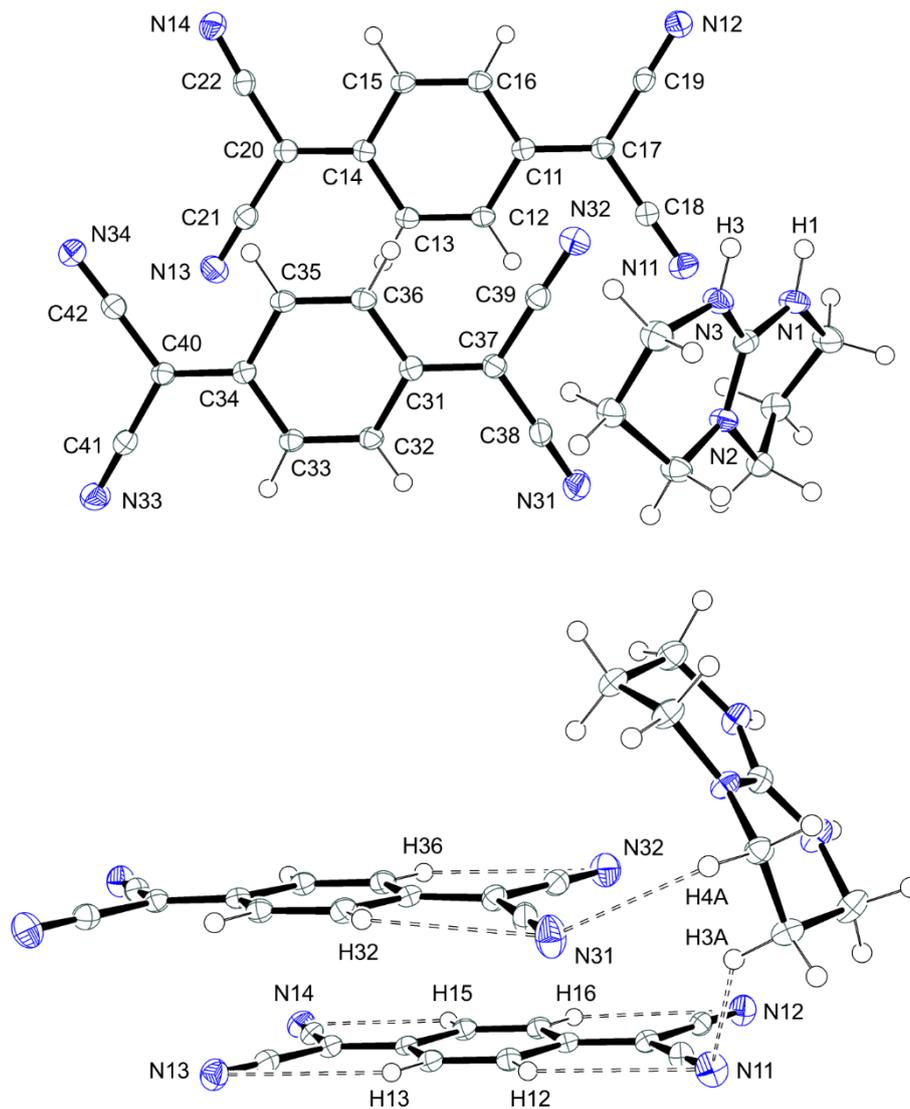
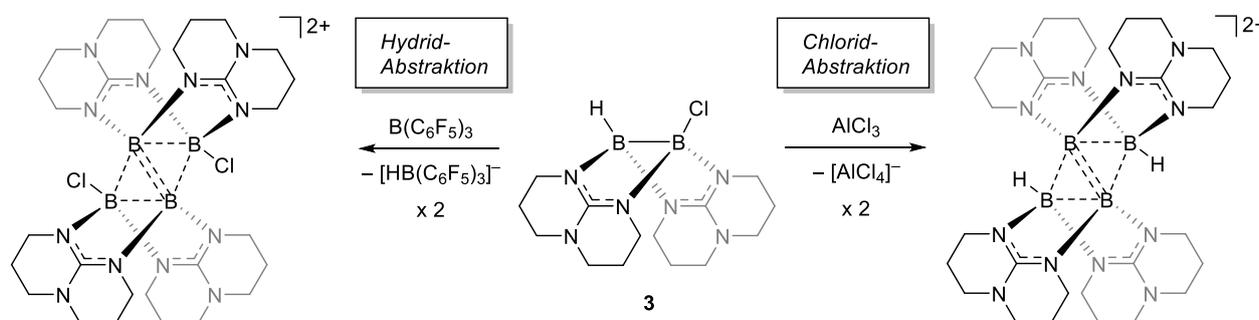


Abbildung 2.10 Festkörperstruktur von [hppH₂][TCNQ]₂. Gezeigt ist die gesamte asymmetrische Einheit aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C11–C17 1.395(2), C17–C19 1.428(2), C19–N12 1.1515(19), C15–C16 1.356(2), C31–C37 1.398(2), C37–C39 1.425(2), C39–N32 1.151(2), C35–C36 1.362(2).

2.2 Synthese und Eigenschaften kationischer Di-, Tri- und Tetraborane

2.2.1 Untersuchungen der Folgechemie von $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$

Die gelungene Knüpfung einer $\text{B}_{\text{sp}^3}\text{-Cl}$ -Bindung in $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ sollte als Ausgangspunkt für die Darstellung des substituierten B_4 -Dikations $[\text{Cl}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ dienen (siehe Schema 2.11, links). In Anlehnung an die bereits literaturbekannte Synthese von $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ durch Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ als Hydrid-Abstraktionsmittel sollen im Folgenden die Bildung der monokationischen Zwischenstufe $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})\text{B}]^+$ und dessen anschließende Dimerisierung zu $[\text{Cl}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ diskutiert werden.^[86]



Schema 2.11 Untersuchte Folgechemie des Monochlorodiborans **3** in Anlehnung an die Arbeiten von *S. Litters*: Hydrid- (links) oder Chlorid-Abstraktion (rechts) unter *in situ* Bildung eines Diboranyl-Kations mit anschließender Dimerisierung zu einem B_4 -Dikation (rechts).^[192]

Analog zur literaturbekannten Vorschrift wurde **3** in Toluol suspendiert und mit einer Lösung von einem Äquivalent $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ im selben Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Ähnlich wie in der von *S. Litters* beschriebenen Durchführung kam es direkt nach der Zusammengabe der Edukte zur Bildung eines braun-roten Öls. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überstand abgenommen, der viskose Rückstand mit Toluol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde in Dichlormethan- d_2 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt fünf Hauptsignale bei $\delta = 17.46, 6.09, 4.47, -5.61$ und -25.34 ppm, wobei zwei Signale als Dubletts mit den Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BH}} = 97$ Hz ($\delta = -5.61$ ppm) und $^1J_{\text{BH}} = 87$ Hz ($\delta = -25.34$ ppm) erscheinen. Das letzte Dublett lässt sich eindeutig dem Anion $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ zuordnen und belegt die erfolgreiche Hydrid-Abstraktion durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Die denkbare Abstraktion des Chlorsubstituenten zu $[\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ist aufgrund eines fehlenden Singuletts bei $\delta = -7.34$ ppm auszuschließen.^[193] Während für das Zielkation

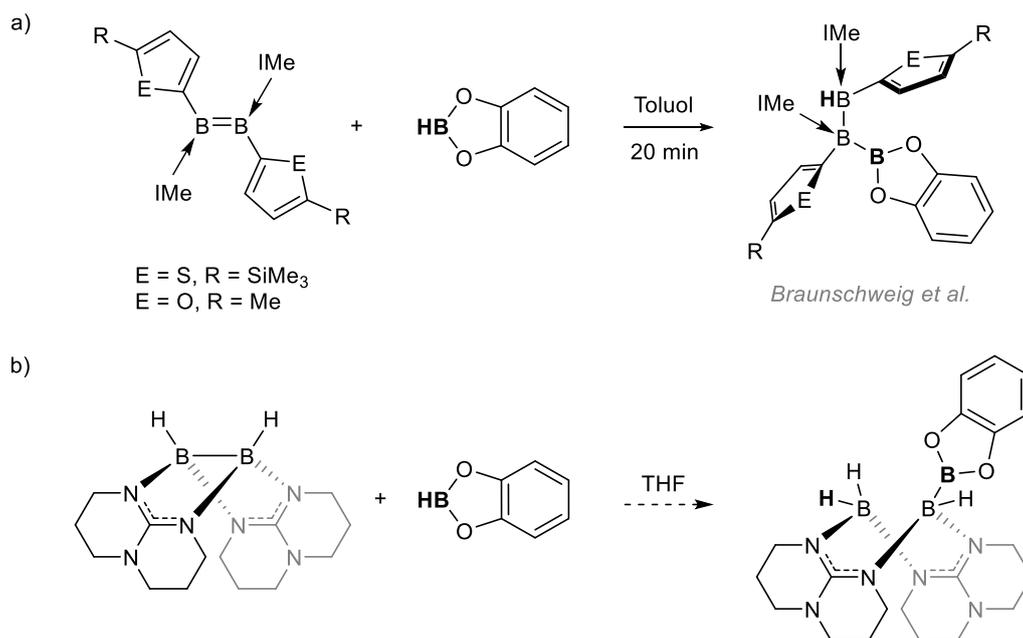
$[\text{Cl}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1 und einer berechneten chemischen Verschiebung von 20.05 und 9.26 ppm (BP86-D3/def2-SVP) erwartet werden, können die im ^{11}B -NMR-Spektrum auftretenden restlichen Signale keiner bisher bekannten Spezies zugeschrieben werden. Grundsätzlich ist es jedoch nicht auszuschließen, dass es sich bei den beobachteten Peaks nicht um ein oder mehrere Zersetzungsprodukte des B_4 -Dikations handelt.

Im weiteren Forschungsverlauf wurde $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ (**3**) im äquimolaren Verhältnis mit der Lewis-Säure AlCl_3 in Dichlormethan zur Reaktion gebracht (vergleiche Schema 2.11, rechts). Bedingt durch die schlechte Löslichkeit des Aluminiumsalzes und damit einhergehend einer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit, wurde der Ansatz drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der farblose Rückstand in Dichlormethan- d_2 aufgenommen und NMR-spektroskopisch analysiert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum weist drei Singulets bei $\delta = 17.56$, 6.28 und -5.79 ppm sowie zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -1.15$ ($^1J_{\text{BH}} = 122$ Hz) und -8.51 ppm ($^1J_{\text{BH}} = 84$ Hz) auf. Das erste Dublett lässt sich eindeutig dem bekannten und häufig in Reaktionen beobachteten Zersetzungsprodukt $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ zuordnen. Die beiden, bereits von *S. Litters* beobachteten, Signale bei $\delta = 17.56$ und -8.51 ppm treten in einem Integralverhältnis von 1:1 auf und können dem dikationischen Tetraboran $[\text{H}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ zugeschrieben werden.^[86,175] Diese Spezies stellt das Hauptprodukt der Reaktion dar und beweist, dass durch die Zugabe von AlCl_3 bevorzugt ein Chlorid abstrahiert wird. Im Unterschied hierzu konnten in den NMR-Spektren der Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ keinerlei Anzeichen für die Entstehung des $[\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Ions gefunden werden. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ begünstigte stattdessen die Abstraktion eines hydridischen Wasserstoffs unter Bildung des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Anions. Zwar war es nicht möglich, das dichlorierte Derivat $[\text{Cl}_2\text{B}_4(\mu\text{-hpp})_4]^{2+}$ rein zu synthetisieren und zu isolieren, die durchgeführten Experimente zeigten jedoch, dass die monochlorierte Verbindung **3** über zwei gezielt ansteuerbare, reaktive Borzentren verfügt und somit eine interessante Vorläuferverbindung für die Synthese weiterer unsymmetrisch substituierter Diborane darstellt.

2.2.2 Monokationisches Triboran $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$

2.2.2.1 Synthese durch eine elektrophile Addition von BH_2^+

Die ungewöhnliche Nukleophilie des doppelt basenstabilisierten Diborans(4) $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) stellt den Ausgangspunkt für die nachfolgenden Untersuchungen dar. In diesen soll die Reaktivität von **1** gegenüber borhaltigen Elektronenmangelverbindungen näher betrachtet und zum Aufbau von Borketten oder kleinen zyklischen Borverbindungen genutzt werden. Die hohe Elektronendichte der B–B-Bindung sowie die reaktive B–H-Bindung bieten in diesem Zusammenhang geeignete Stellen für einen elektrophilen Angriff.^[194] Inspiriert von der im Jahr 2014 erschienenen Publikation von *Braunschweig et al.*, in der die Hydroborierung eines Diborens mit Catecholboran präsentiert wird (siehe Schema 2.12), wurde nun ein Hydroborierungsversuch der elektronenreichen B–B-Bindung in **1** unternommen.^[74,75]



Schema 2.12 a) Hydroborierung eines basenstabilisierten Diborens mit Catecholboran nach *Braunschweig et al.*; Ime: 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden.^[74,75] b) Versuchte Hydroborierung der elektronenreichen B–B-Bindung in **1**.

Für die Umsetzung von **1** mit Catecholboran ($HB(\text{cat})$) wurde das Diboran(4) in THF suspendiert und portionsweise mit einem Überschuss von zwei Äquivalenten $HB(\text{cat})$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei beide Edukte direkt nach Zusammengabe in Lösung gingen. Nach ca. fünf

Minuten fiel aus der klaren Lösung ein farbloser Niederschlag aus, welcher vom Überstand getrennt und mit THF gewaschen wurde.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produkts in Dichlormethan- d_2 zeigt, anders als erwartet, nur zwei Signale bei $\delta = 14.24$ und -0.39 ppm mit einem Integralverhältnis von 1:2. Letzteres spaltet sich im ^1H -gekoppelten NMR-Spektrum zu einem scharfen Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BH}} = 77$ Hz auf (siehe Abbildung 2.11), welches bereits im Zuge der in Kapitel 2.1.1 durchgeführten Halogenierungsexperimente von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit BCl_3 beobachtet und mit hoher Wahrscheinlichkeit den Guanidinat-gebundenen Boratomen der monokationischen Triboranspezies $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ zugeordnet wurde. Die Signallage des Anions liegt mit $\delta = 14.24$ ppm in guter Übereinstimmung mit dem literaturbekannten Wert für das Biscatecholborat-Ion $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$.^[180]

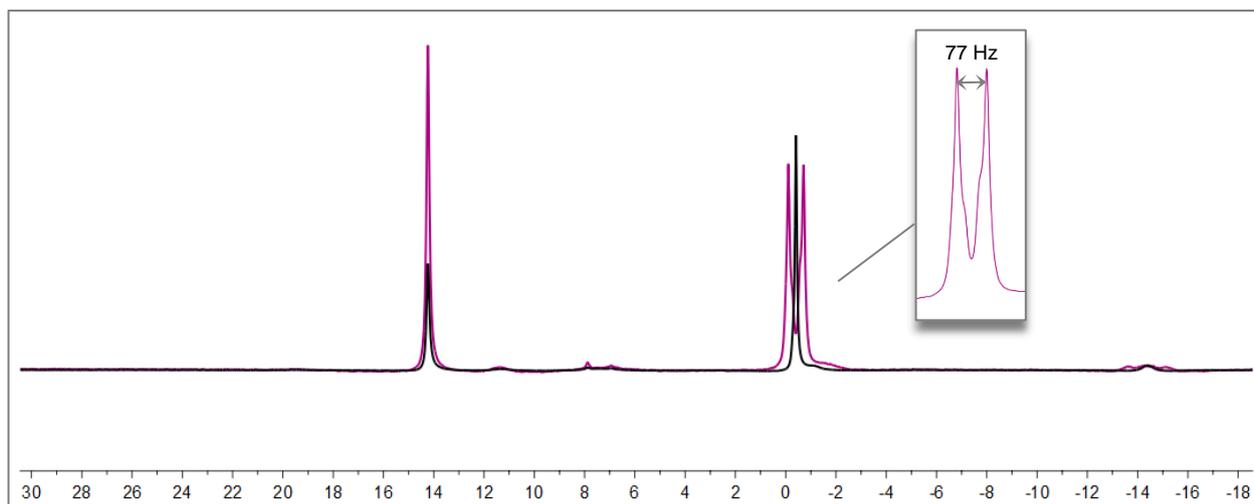


Abbildung 2.11 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (128 MHz, DCM- d_2 , δ in ppm) in Schwarz und darüber liegend ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, DCM- d_2 , δ in ppm) in Violett des Reaktionsprodukts der Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Catecholboran in THF. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt das ^{11}B -NMR-Signal der Guanidinat-gebundenen Boratome zusammen mit der $^1J_{\text{BH}}$ Kopplungskonstanten.

Eine eindeutige Identifizierung des in 58% isolierter Ausbeute erhaltenen Reaktionsprodukts gelang mittels Elementar- und Röntgenstrukturanalyse. Hierfür geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit *n*-Hexan bei 3 °C gewonnen werden. Die Lösung der Kristallstruktur enthüllte das vorher postulierte $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][\text{B}(\text{cat})_2]$ (**7** $[\text{B}(\text{cat})_2]$) als Reaktionsprodukt (siehe Abbildung 2.12). **7** $[\text{B}(\text{cat})_2]$ kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der B–B-Abstand der

beiden hpp-verbrückten Boratome beträgt 1.917(8) Å und hat sich im Vergleich zu $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (1.772(3) Å)^[178] deutlich aufgeweitet.

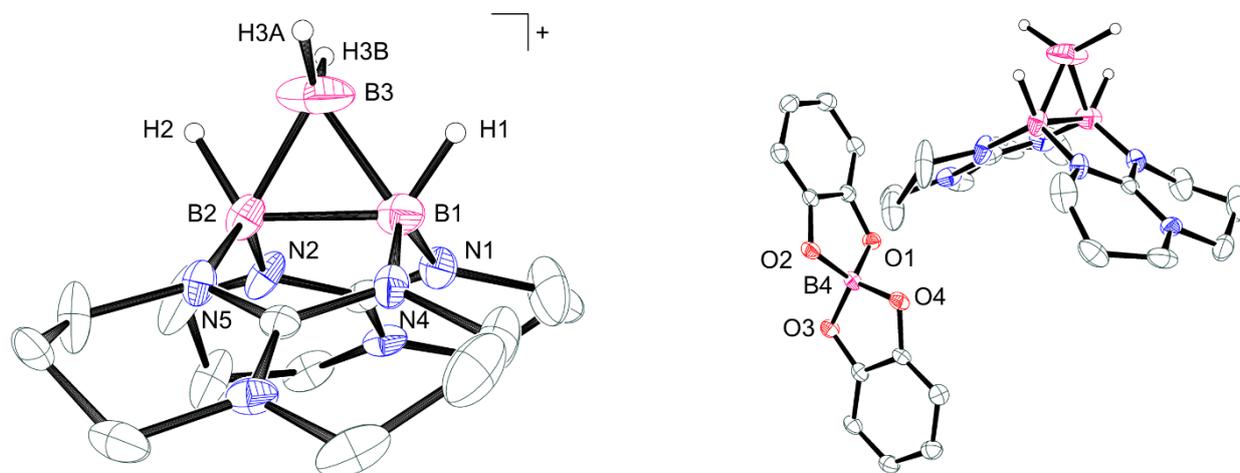


Abbildung 2.12 Festkörperstruktur von $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][\text{B}(\text{cat})_2]$ ($7[\text{B}(\text{cat})_2]$) im Kristall. Gezeigt ist das Kation **7** (links) und die gesamte asymmetrische Einheit (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide der Nichtwasserstoffatome mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Zur besseren Übersicht wird nur ein Satz fehlgeordneter hpp-Liganden gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.917(8), B1–H1 1.17(5), B2–H2 1.25(6), B2–B3 1.714(10), B1–B3 1.774(11), B3–H3A 1.29(7), B3–H3B 1.23(8), B3···H2 1.62(6), B1–N1 1.511(6), B2–N2 1.512(6), B4–O2 1.489(5), B4–O3 1.470(5), B2–B3–B1 66.7(4), B3–B2–B1 58.2(4), B3–B1–B2 55.2(4).

Die beobachtete Bindungslänge ähnelt dem von *N. Schulenberg et al.* bestimmten B–B-Bindungsabstand (1.849(5) bzw. 1.842(5) Å)^[143,144] für das analoge Kation mit einer 9-BBN-Einheit an der Spitze des B₃-Rings. Die beiden anderen B–B-Bindungen zur BH₂-Einheit sind mit 1.714(10) und 1.774(11) Å signifikant kürzer und entsprechen dem Bindungsabstand einer B–B-Einfachbindung. Bei genauerer Betrachtung der Festkörperstruktur von **7** fällt auf, dass das borzentrierte Schwingungsellipsoid der senkrecht zur B₃-Ebene stehenden BH₂-Einheit auffällig groß ist. Dies deutet auf eine nicht vollständig aufgelöste dynamische oder statische Fehlordnung der BH₂-Gruppe parallel zum B1–B2-Vektor hin. Die mit der Fehlordnung einhergehende Dynamik könnte darüber hinaus, ähnlich wie bei *N. Schulenberg*, zu einer starken Verbreiterung des ¹¹B-NMR-Signals der BH₂- bzw. 9-BBN-Einheit führen, sodass jenes in Lösung nicht sichtbar wird (vergleiche Abbildung 2.11).^[142–144] Die fehlende ¹¹B-Kernspinresonanz konnte selbst im Zuge von VT-NMR-Untersuchungen nicht gefunden werden.

In Analogie zu dem von *N. Schulenberg* synthetisierten Bordreiring $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ ist die BH₂-Einheit von **7** senkrecht zur Ringebene orientiert und ermöglicht in vereinfachter Darstellung eine stabilisierende Interaktion zwischen dem freien *p*-Orbital des B₃-Atoms

und den B–H-Bindungen der Diboryl-Einheit. Es ist interessant, dass der Dreiring eine kürzere (1.714(10) Å) und eine längere (1.774(11) Å) Bindung zum BH₂-Boratom enthält. Diese Beobachtung ist durch die Anwesenheit unsymmetrischer B–H···B-Brücken begründet, wobei die Wasserstoffatome im Mittel etwas stärker an die Guanidin-Boratome gebunden sind. Aufgrund der nicht aufgelösten Fehlordnung der BH₂-Gruppe soll an dieser Stelle auf die Diskussion der B3–H-Abstände verzichtet werden. Die B–B–H-Winkel sind mit 122.150(1)° und 125.339(1)° wesentlich kleiner als in der Ausgangsverbindung **1** (Kristallstruktur: 127/132°, Abschätzung aus IR-Spektren: 132°).^[167,168] Letzteres lässt darauf schließen, dass der 3-Zentren-2-Elektronen-Ring eine zusätzliche Stabilisierung der BH₂-Einheit durch die Wasserstoffatome erfährt.

Das IR-Spektrum von **7**[B(cat)₂] in einer KBr-Matrix zeigt eine breite strukturierte Bande im Bereich von $\tilde{\nu} = 2429\text{--}2560\text{ cm}^{-1}$, welche unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) den terminalen B–H-Valenzschwingungen des koordinierten BH₂⁺ zugeschrieben werden kann (siehe Abbildung 2.13). Des Weiteren ist die Valenzschwingung der verbrückenden B–H···B-Einheit bei einer Wellenzahl von 1888 cm⁻¹ auszumachen. Zusätzliche Schwingungsmoden dieser Bindung werden möglicherweise von den starken $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen des hpp-Liganden bei ca. $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1}$ maskiert. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des Edukts macht die starke Rotverschiebung der B–H-Schwingung deutlich (1888 cm⁻¹ (**7**) bzw. 2246 und 2268 cm⁻¹ (**1**)). Dies ist ein weiterer Beweis für das Vorliegen von B–H···B-Brücken anstelle terminaler B–H-Bindungen.

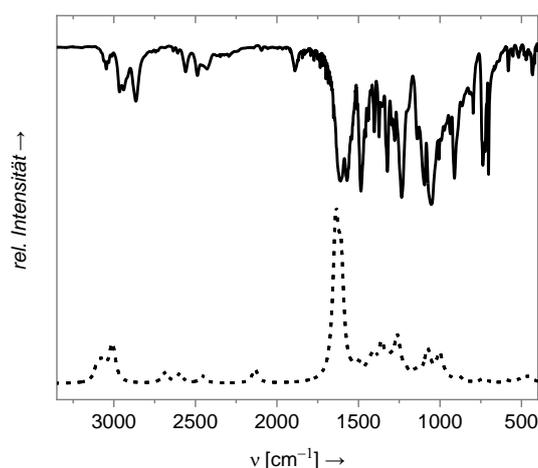


Abbildung 2.13 IR-Spektrum (KBr-Pressling) des Dreiringsalzes **7**[B(cat)₂] (—) und ein quantenchemisch berechnetes (B3LYP-D3/def2-TZVP) IR-Spektrum des Kations **7** (- -).

Die ¹H-Kerne der B–H···B-Brücken erscheinen im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 2.29 ppm und werden somit im Vergleich zum Edukt

($\delta = 2.18$ ppm) erwartungsgemäß entschirmt (siehe Abbildung 2.14). Derselbe Effekt wurde bereits für den von *N. Schulenberg* synthetisierten $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ -Dreiring beobachtet ($\delta = 2.31$ ppm).^[142] Die ^1H -NMR-Signale des verbrückenden Guanidinatrückgrats hpp^- sind im charakteristischen Bereich von $\delta = 3.37\text{-}3.06$ ppm (N-CH_2) und $\delta = 1.96\text{-}1.81$ ppm (CH_2) zu finden, während die aromatischen Protonen des $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ -Gegenions als Multiplett bei $\delta = 6.59\text{-}6.53$ ppm sichtbar werden.

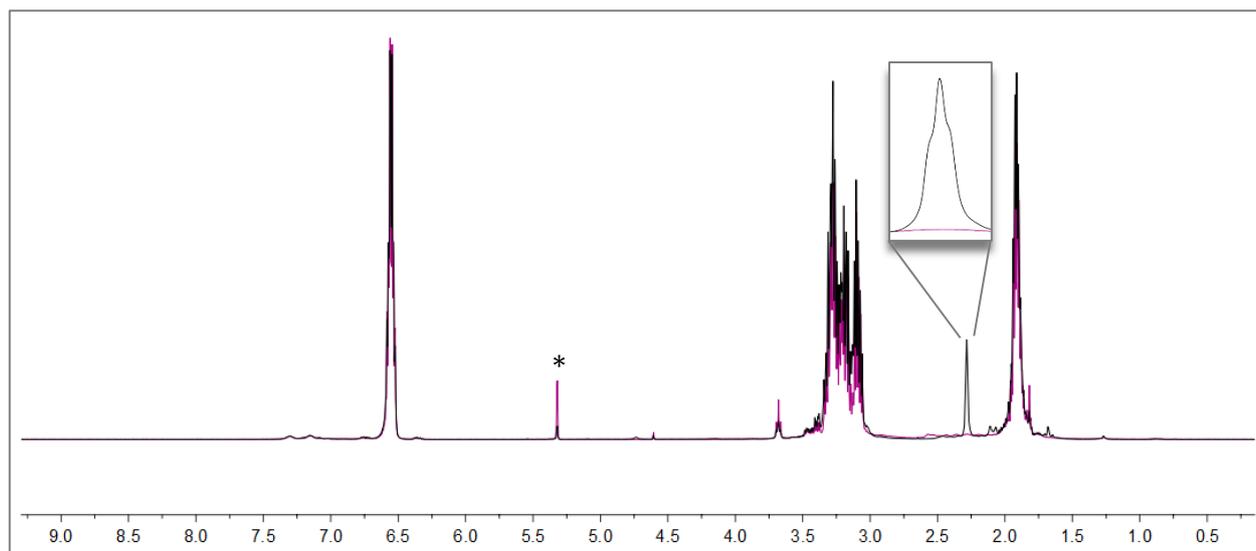


Abbildung 2.14 ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, DCM-d_2 , δ in ppm) in Violett und darüber liegend das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, DCM-d_2 , δ in ppm) in Schwarz von $7[\text{B}(\text{cat})_2]$. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt in schwarz das Signal der borgebundenen Protonen. Der Lösungsmittelpeak ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt einen Satz an hpp -Signalen bei $\delta = 153.5$ (C_q), 46.0 (N-CH_2), 43.4 (N-CH_2) sowie 21.5 ppm (CH_2) und belegt das symmetrische Substitutionsmuster der Borzentren. Die ^{13}C -Kerne des $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ -Ions ergeben wie erwartet drei aromatische Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 152.1 ($\text{C}_{\text{arom-O}}$), 117.4 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$) und 108.0 ppm ($\text{C}_{\text{arom-H}}$).

Im HR-ESI⁻-Massenspektrum wird der Basispeak bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 227.0521 detektiert und ist zusammen mit seinem Isotopenmuster eindeutig dem $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ -Ion zuzuordnen ($m/z_{\text{ber}} = 227.0516$). Das Signal des monokationischen Bordreirings **7** tritt im HR-ESI⁺-Massenspektrum bei $m/z = 313.2650$ (100%) auf ($m/z_{\text{ber}} = 313.2655$). Der entsprechende Ausschnitt des Spektrums ist zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster in Abbildung 2.15 zu sehen. Zusätzlich zum erwarteten Peak wird ein Fragment mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 301.2477 (96%) gefunden. Dieses

entspricht dem bereits bekannten $[H\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ -Ion und deutet auf einen Zerfall des Bordreirings nach ionisierender Exposition hin.

VT-NMR-Experimente belegen eine thermische Stabilität von $7[B(\text{cat})_2]$ bis mindestens 80 °C. Dies ist nicht ungewöhnlich und bekannt für Verbindungen mit einer geschlossenen B–B–B-3-Zentren-2-Elektronenbindung.^[143,144] Nach Kontakt mit protischen Lösungsmitteln wie Methanol zersetzt sich die Substanz jedoch sofort unter Gasentwicklung, welche möglicherweise auf die Bildung von B_2H_6 zurückzuführen ist. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Rückstands in Methanol- d_3 zeigt zwei Singulets mit einem Integralverhältnis von 2:3 bei $\delta = 18.13$ und 8.32 ppm. Die chemische Verschiebung des ersten ^{11}B -Signals stimmt sehr gut mit dem Literaturwert für den Borsäuremethylester $B(\text{OMe})_3$ überein ($\delta = 18.20$ ppm)^[195], welches in diesem Fall ein plausibles Abbauprodukt darstellt.

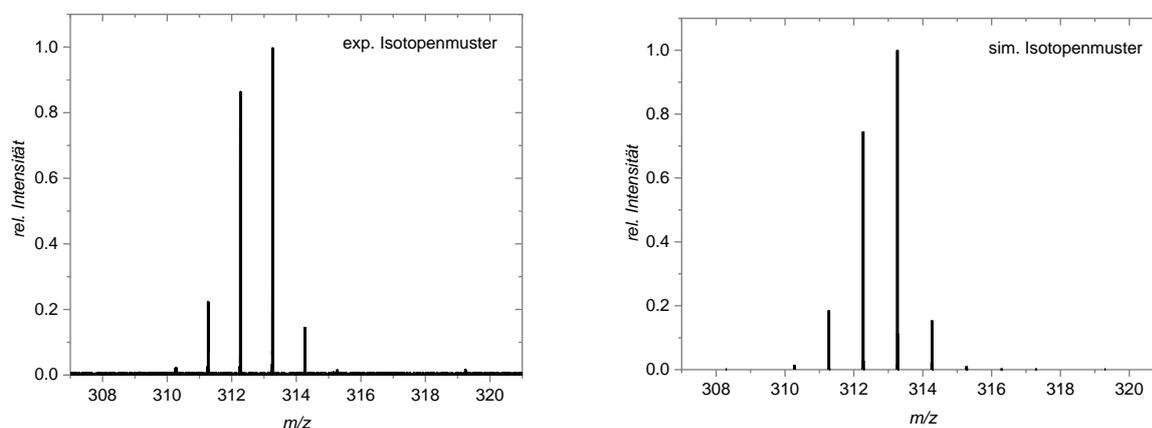


Abbildung 2.15 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster des Peaks des Monokations **7** aus einem HR-ESI⁺-Massenspektrum von $7[B(\text{cat})_2]$, gemessen in einer verdünnten DCM/MeOH-Lösung.

Um weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse in **7** zu gewinnen, wurden quantenchemische Rechnungen des Kations angestellt (B3LYP-D3/def2-TZVP) und mit den von *N. Schulenberg* bereits erhaltenen Ergebnissen (B3LYP/6-311++G(d,p) und RI-MP2/def2-TZVPP) verglichen.^[142] Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Energieminimumstruktur kann der Abbildung 2.16 entnommen werden. Übereinstimmend mit der von *N. Schulenberg* berechneten Energieminimumgeometrie (B3LYP/6-311++G(d,p)) konnte auch für die Funktional/Basissatz-Kombination B3LYP-D3/def2-TZVP eine unsymmetrische Struktur vorhergesagt werden. Die B–B-Abstände besitzen, wie bereits in der Festkörperstruktur gesehen, unterschiedliche Längen von 1.849 Å (B1–B2; 1.833 Å bei *Schulenberg*), 1.734 Å (B1–B3; 1.759 Å bei *Schulenberg*) und 1.864 Å (B2–B3; 1.826 Å bei *Schulenberg*).

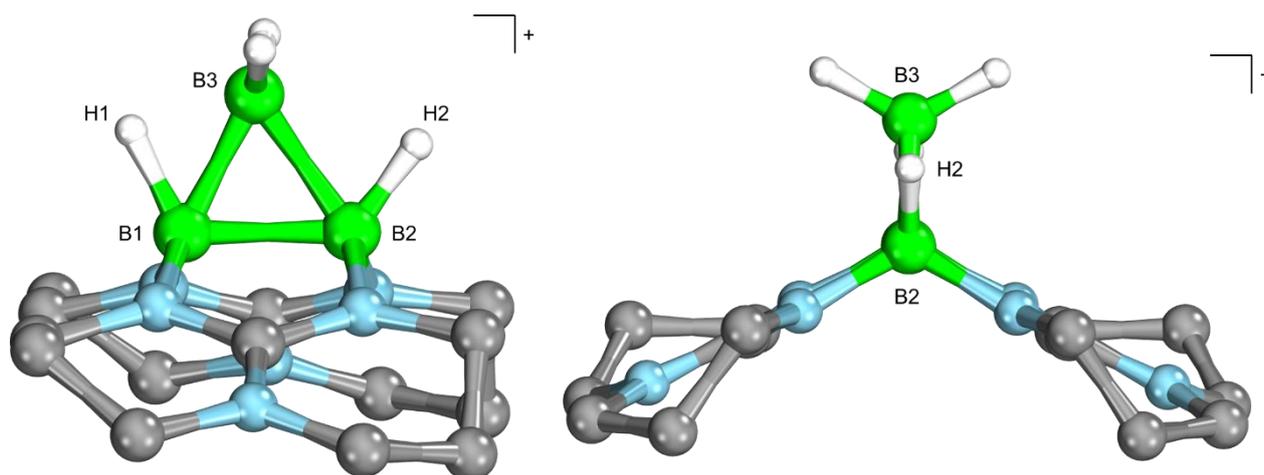


Abbildung 2.16 Energieminimumstruktur von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ (**7**) berechnet mit B3LYP-D3/def2-TZVP aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Zwecks besserer Übersicht wird auf die Darstellung kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome verzichtet.

Die unter Verwendung von RI-MP2/def2-TZVPP bestimmte nahezu symmetrische Ringstruktur konnte somit nicht bestätigt werden.^[142] Mit einem mittleren B–B-Abstand von 1.799 Å zwischen der BH₂-Einheit und den guanidinatgebundenen Boratomen ist die Bindungslänge im Vergleich zu anderen monokationischen Bordreiringen relativ kurz, woraus sich eine hohe Stabilität und geringe Reaktivität des Kations ableiten lassen.^[83] Eine Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Parameter ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1 Vergleich der quantenchemisch berechneten und experimentell beobachteten Strukturparameter von **7**. Die Werte der RI-MP2/def2-TZVPP und B3LYP/6-311++G(d,p) Untersuchungen wurden aus der Dissertation von N. Schulenberg entnommen.^[142] Die Angabe der Bindungsabstände und -winkel erfolgt in Å bzw. °.

	exp. 7[B(cat) ₂]	B3LYP-D3/ def2-TZVP	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	RI-MP2/ def2-TZVPP
B1–B2	1.917(8)	1.849	1.833	1.818
B1–B3	1.714(10)	1.734	1.759	1.781
B2–B3	1.774(11)	1.864	1.826	1.780
B1–H1	1.25(6)	1.275	1.259	1.242
B2–H2	1.17(5)	1.214	1.225	1.243
B3···H1	1.62(6)	1.420	1.480	1.564
B3···H2	1.76(8)	1.872	1.721	1.560
B1–B2–B3	55.2(4)	55.7	57.5	59.3
B2–B3–B1	66.7(4)	61.7	61.5	61.4
B3–B1–B2	58.2(4)	62.6	61.1	59.3
B1–B2–H2	125(2)	127.1	122.7	118.3
B2–B1–H1	122(3)	116.3	116.9	118.4

N. Schulenberg führt in ihrer Dissertation eine berechnete Topologie der Elektronendichte (RI-MP2/def2-TZVPP) als Indiz für die Anwesenheit einer 3-Zentren-2-Elektronenbindung auf (siehe Abbildung 2.17). In diesem Zusammenhang unterzieht sie das Fehlen von bindungskritischen Punkten zwischen B3 und den beiden Wasserstoffatomen einer differenzierten Diskussion und kommt zu der Folgerung, dass eine Wechselwirkung dennoch nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Theorie konnte nun durch die erfolgreiche Synthese der Modellverbindung $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ untersucht und durch das Auftreten einer $\nu(\text{B-H}\cdots\text{B})$ -IR-Bande experimentell unterstützt werden. Die beobachtete thermische Stabilität sowie die Oxidationsbeständigkeit gegenüber Luftsauerstoff sprechen für den σ -aromatischen Charakter des Kations. Selbst gegenüber Trifluormethansulfonsäure oder starken Hydrid-Abstraktionsmitteln wie Tris(pentafluorophenyl)boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ oder Methyltriflat bleibt der Bordreiring intakt.

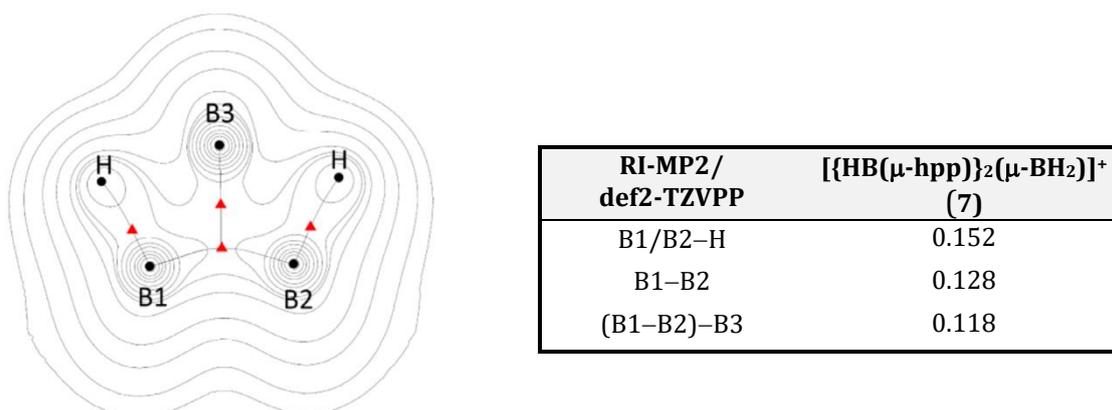
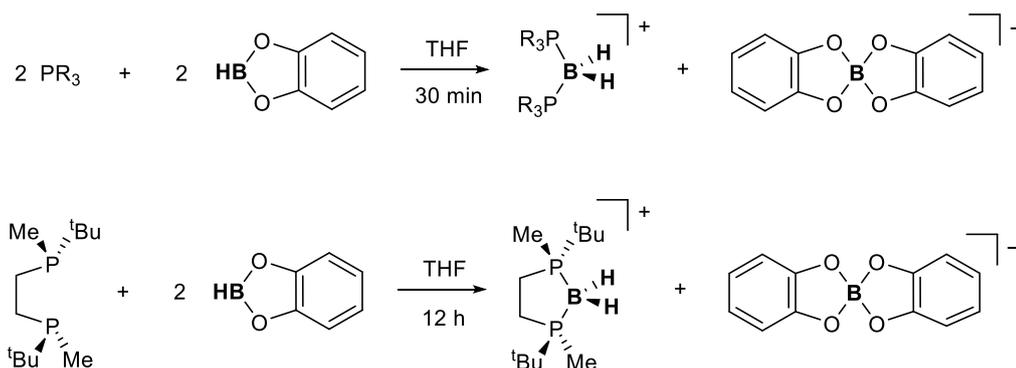


Abbildung 2.17 Topographische Karte der Elektronendichte von $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ (7) nach *N. Schulenberg*.^[142] Bindungskritische Punkte sind mit \blacktriangle markiert. Höhenlinien der Elektronendichte sind bei 0.004, 0.008, 0.02, 0.04, 0.08, 0.11, 0.13, 0.20, 0.40, 0.80, 2.0, 4.0, 8.0, 20, 40, 80, 200, 400 und $800 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ eingezeichnet.

Die Bildung des Salzes $7[\text{B}(\text{cat})_2]$ anstelle des Hydroborierungsprodukts deutet auf eine formale Zersetzung von zwei Äquivalenten $\text{HB}(\text{cat})$ zu den Ionen $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ und BH_2^+ hin. Letzteres ist eine starke Lewis-Säure, welche sich im Laufe der Reaktion von der Lewisbasischen B-B-Bindung in $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (1) abfangen lässt. Eine analoge Reaktivität des Catecholborans wurde zum ersten Mal im Jahr 1993 von *Westcott et al.* berichtet und am Beispiel einer baseninduzierten Dekomposition mit sterisch wenig anspruchsvollen Phosphinen (PMe_3 , PEt_3 , oder PMe_2Ph) untersucht.^[182] Etwas über zehn Jahre später wurde dieselbe Reaktivität gegenüber einem Bisphosphin beschrieben (siehe Schema 2.13).^[196]



Schema 2.13 Baseninduzierte Zersetzung von Catecholboran (HB(cat)) unter Ausbildung eines Boroniumkations und $[B(cat)_2]^-$ -Gegenions nach *Westcott et al.* (oben) und nach *Miyazaki et al.* (unten).^[182,196]

Westcott et al. begründeten das beobachtete Reaktionsverhalten mit der Koordination der Lewis-Base im ersten Schritt. Für den weiteren Reaktionsverlauf resultiert aus der genannten σ -Donation eine Erhöhung der Elektronendichte am Boratom unter gleichzeitiger Schwächung der B–O-Bindungen zum Catechol. Dies erleichtert die Anlagerung eines weiteren HB(cat)-Moleküls sowie die anschließende Entstehung des Boroniumkations und $[B(cat)_2]^-$, oder, im Fall eines Phosphins mit sperrigen Resten, von $B_2(cat)_3$.^[182] Übereinstimmend mit den in der Publikation dargestellten Ergebnissen konnten auch bei der Umsetzung von **1** kleine Mengen von $B_2(cat)_3$ ^{11}B -NMR-spektroskopisch bei $\delta = 23.00$ ppm nachgewiesen werden.

Ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion von **1** mit HB(cat) ist das Salz $[hppH_2][B(cat)_2]$, welches aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung in Form von farblosen Blöcken bei -20 °C kristallisiert. Eine Aufreinigung des Bordreirings $7[B(cat)_2]$ und Trennung von $[hppH_2][B(cat)_2]$ gelang hierbei durch mehrmaliges Waschen mit THF. Das beobachtete $hppH_2^+$ -Ion ist ein bekanntes Zersetzungsprodukt des aktivierten Diborans(4) und konnte ebenso von *Vogler et al.* als $[hppH_2][B(cat^Cl)_2]$ nachgewiesen werden.^[173] Die Festkörperstruktur des kristallisierten Salzes ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Es ist auffällig, dass die Elementarzelle zwei leicht unterschiedliche Kationen enthält, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen des Anions eingehen und auf diese Weise im Festkörper stabilisiert werden.

Um den von *Westcott et al.* postulierten Reaktionsmechanismus kritisch zu hinterfragen, sollte die geschilderte Zersetzung des Catecholborans durch Zugabe eines elektronenreichen Diborans(6), $[H_2B(\mu\text{-hpp})]_2$, überprüft werden.

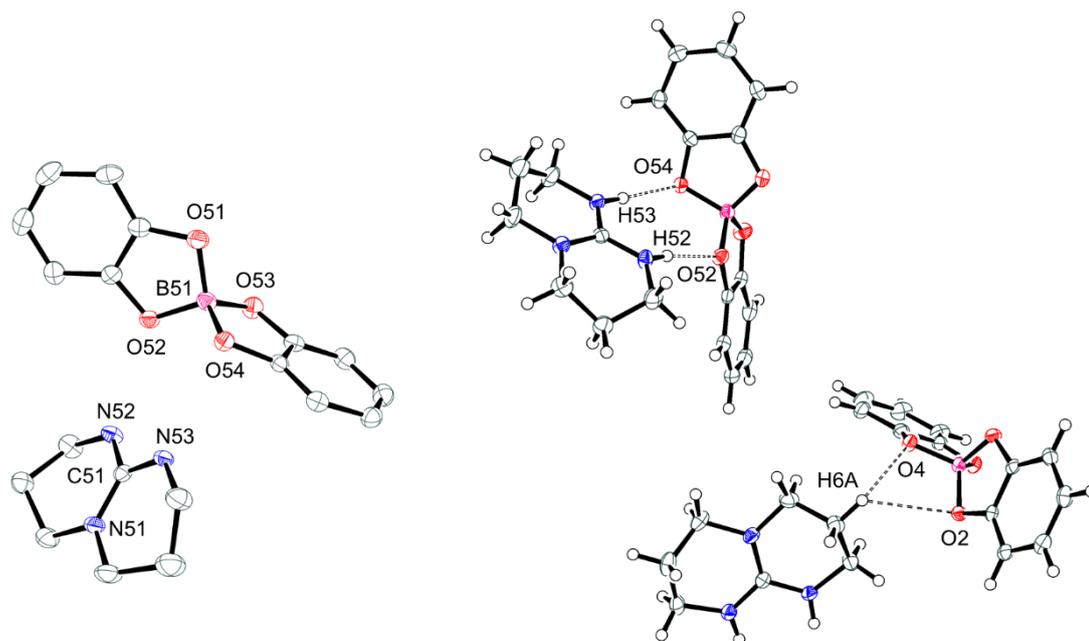
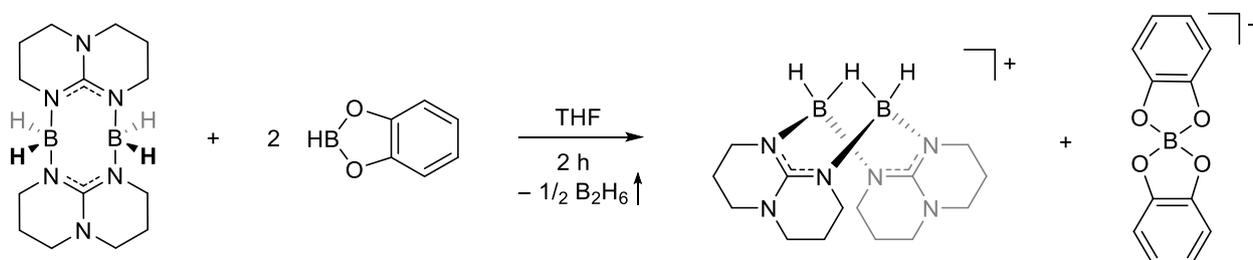


Abbildung 2.18 Festkörperstruktur des kristallisierten Zersetzungsprodukts $[\text{hppH}_2][\text{B}(\text{cat})_2]$. Gezeigt ist eine der zwei asymmetrischen Einheiten (links) und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen (rechts). Zwecks besserer Übersicht wurden die Wasserstoffatome in der linken Struktur weggelassen. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B51–O51 1.478(3), B51–O52 1.494(2), B51–O53 1.468(3), B51–O54 1.498(3), C51–N52 1.341(3), C51–N53 1.336(3), C51–N51 1.328(2), H53...O54 2.073, H52...O52 1.990, H6A...O4 2.541, H6A...O2 2.809.

Ist der postulierte Reaktionsablauf richtig, so wird das intrinsisch gebildete BH_2^+ -Kation nicht an das Diboran(6) koordinieren können, da dieses keine Lewis-basische B–B-Bindung enthält. Es wird stattdessen erwartet, dass das stark Lewis-acide Boronium-Kation direkt an den B–H-Bindungen von $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ angreift, die Abspaltung eines hydridischen Wasserstoffatoms herbeiführt und selbst als gasförmiges B_2H_6 aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Das dehydrierte Diboran(6) kann anschließend entweder zur protonierten Spezies $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ umlagern oder selbst zersetzt werden (siehe Schema 2.14).



Schema 2.14 Untersuchte Reaktion des Diborans(6) $[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit zwei Äquivalenten Catecholboran in THF.

$[\text{H}_2\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde in vergleichbarer Weise wie $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) zur Reaktion gebracht. Hierfür wurde das Diboran(6) in THF suspendiert und portionsweise mit zwei Äquivalenten einer 1M Catecholboran-Lösung versetzt. Während der Zugabe ging das Diboran unter Gasentwicklung langsam in Lösung und der Ansatz wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

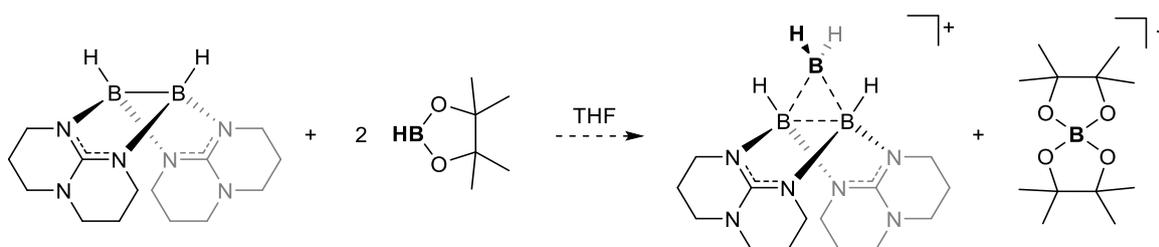
Die ^{11}B -NMR-Spektren der entstandenen Substanz beweisen die erwartete Bildung des protonierten Diborans(4) $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$ entsprechend Reaktionsschema 2.14. Im ^1H -entkoppelten Spektrum ergibt die protonierte Spezies ein Singulett bei $\delta = -1.24$ ppm, welches nach der ^1H -Kopplung zu einem Dublett aufspaltet. Außer dem Signal des Kations wird ein Peak des $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$ -Gegenions bei der bereits bekannten chemischen Verschiebung von 14.24 ppm deutlich. Neben der zwei genannten Resonanzen tauchen in den ^{11}B -NMR-Spektren drei zusätzliche Signale geringer Intensität bei $\delta = 28.32$ (d), 23.19 (s) und 7.15 (s) ppm auf. Die beiden letzten sind auf die Entstehung weiterer Zersetzungsprodukte des Catecholborans, wie beispielsweise $\text{B}_2(\text{cat})_3$, zurückzuführen und wurden zum Teil bereits von *Westcott et al.* beobachtet.

Eine HR-ESI-massenspektrometrische Untersuchung des Produktgemischs bestätigt die Bildung der in den NMR-Spektren beobachteten Ionen durch Basissignale mit Masse-zu-Ladung-Verhältnissen von 301.2478 ($m/z_{\text{ber}} = 301.2483$ für $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^+$) und 227.0522 ($m/z_{\text{ber}} = 227.0516$ für $[\text{B}(\text{cat})_2]^-$).

Die in diesem Abschnitt dargestellte Reaktivität des Catecholborans, welche in der Literatur *bis dato* nur für die Lewis-basischen Phosphine untersucht wurde, könnte möglicherweise eine geeignete Methode zur *in situ* Hydrid-Abstraktion an elektronenreichen Systemen darstellen. Hierfür bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen, um das Repertoire der Reaktionspartner zu erweitern. An dieser Stelle ist es wichtig anzumerken, dass die festgestellte BH_2^+ -Freisetzung wohl nur dann funktioniert, wenn in Nachbarschaft zu den borgebundenen Sauerstoffatomen ein π -System vorliegt. Dies wurde am Beispiel der Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit zwei Äquivalenten Pinakolboran deutlich (siehe Schema 2.15). Trotz der analogen Reaktionsführung wie im Falle des Catecholborans konnten jedoch nach zwei Stunden Rühren nur die beiden Ausgangsverbindungen isoliert werden. Diese Beobachtung unterstützt den von *Westcott et al.* vorgeschlagenen

Abbaumechanismus (vergleiche Schema 2.5), welcher von einer Spaltung der B–O-Bindungen in HB(cat) ausgeht.

Da in Pinakolboran jedoch kein π -System vorliegt und die p -Elektronen der Sauerstoffatome nicht mit einem solchen wechselwirken können, resultiert eine stärkere B–O-Bindung, welche sich unter den gegebenen Bedingungen nicht spalten lässt.^[197]

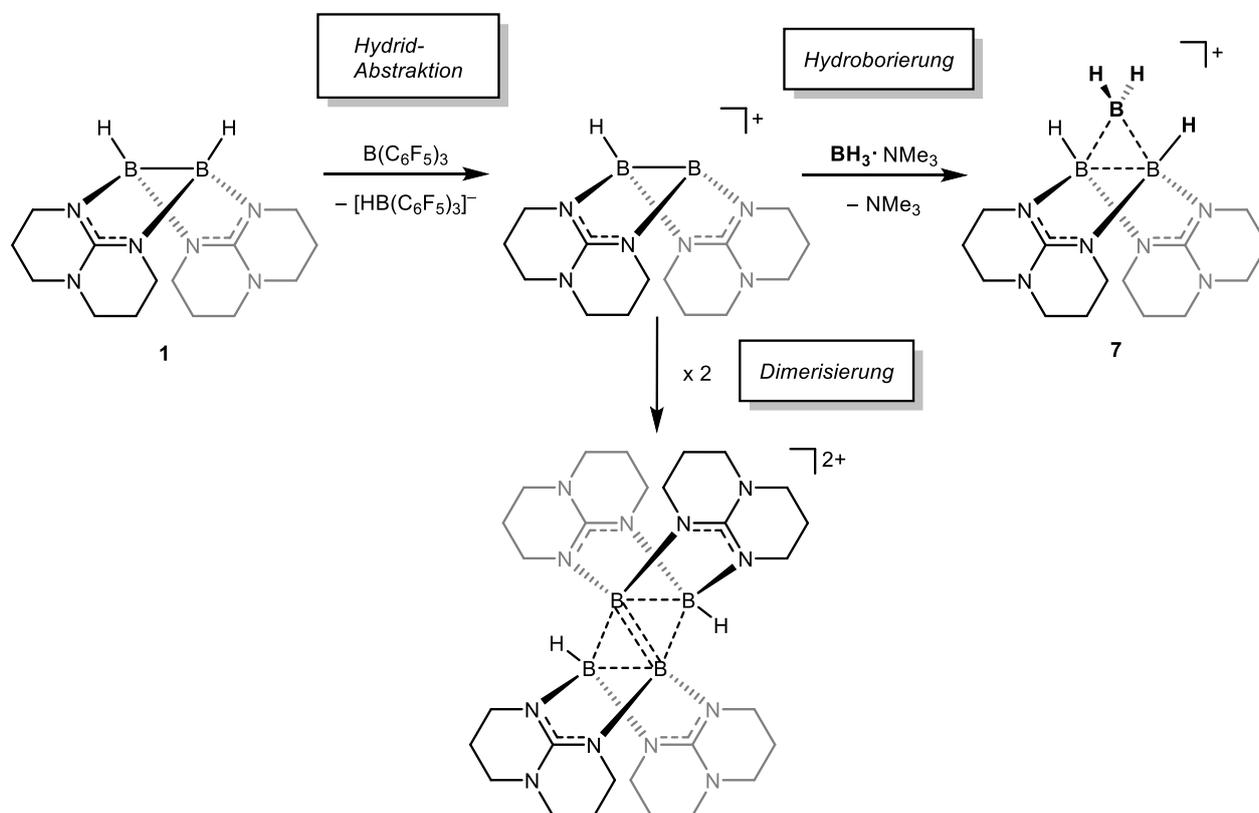


Schema 2.15 Angestrebte Synthese des Bordreirings $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ (**7**) durch Umsetzung des Diborans (**4**) **1** mit zwei Äquivalenten Pinakolboran in THF.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel ein neuer σ -aromatischer Bordreiring hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Der hierin diskutierte Reaktionsverlauf führt zur Freisetzung des elektrophilen BH_2^+ -Ions, welches anschließend an der elektronenreichen B–B-Bindung des Diborans(**4**) angreift und durch den Aufbau einer 3-Zentren-2-Elektronenbindung stabilisiert wird. Da diese Methode jedoch nur auf Reaktionen mit Catecholboran beschränkt ist, wurde im weiteren Forschungsarbeiten nach einem allgemein gültigen synthetischen Zugang zu kationischen Bordreiringen gesucht. Hierbei kristallisierte sich eine Reaktionsmöglichkeit als vielversprechend heraus und wird im folgenden Unterkapitel näher erläutert.

2.2.2.2 Synthese durch Hydroborierung

Im Fokus der bisher diskutierten Ergebnisse stand die Anlagerung kationischer Elektrophile an das elektronenreiche Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) und die damit verbundene duale Reaktivität der B–H- oder B–B-Bindung. Im Rückblick auf die in Unterkapitel 2.2.2.1 vorgestellte Umsetzung von **1** mit Catecholboran konnte die Bildung des besonders stabilen kationischen Triborans $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ erreicht werden. Um das Repertoire der B_3 -Ringe künftig zu erweitern, wurde die elektrophile Addition kleiner Kationen an **1** zunächst beiseitegelegt und eine umgekehrte Herangehensweise untersucht. Hierfür sollte in Anlehnung an die von *S. Litters* durchgeführten Arbeiten ein hydridischer Wasserstoff des Diborans(4) abstrahiert und das intermediär gebildete Kation $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ hydroboriert werden. Formal gesehen fungiert **1** also nicht wie bisher als das Hydroborierungsmittel für BH_2^+ , sondern bildet selbst eine reaktive Zwischenstufe, welche beispielsweise von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, 9-BBN oder sekundären Aminoborane hydroboriert werden könnte (siehe Schema 2.16).^[198] Als eine Konkurrenzreaktion hierzu sollte die bereits von *S. Litters* beschriebene Dimerisierung des monokationischen Intermediats zum Tetraboran $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ in Betracht gezogen werden.^[86,175]



Schema 2.16 Angestrebte Synthese des Bordreirings $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ (**7**) durch Hydrid-Abstraktion von **1** und anschließende BH_3 -Addition an das Intermediat $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$.

Für die Umsetzung wurde das Diboran(4) **1** im äquimolaren Verhältnis mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ in Toluol suspendiert und langsam mit dem Hydrid-Abstraktionsmittel $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ versetzt. Damit konnte gewährleistet werden, dass das Aminoboran zu jedem Zeitpunkt der Reaktion im Überschuss zum $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})\text{B}]^+$ -Intermediat vorliegt und deren Dimerisierung zum unerwünschten Tetraboran verhindert. Sofort nach Zugabe der Lewis-Säure konnte die Bildung eines braunen Öls beobachtet werden, das nach Entfernen der Toluolphase und mehrmaligem Waschen mit Toluol unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Die im Anschluss aufgenommenen ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des öligen Rückstands zeigen ein vollständiges Verschwinden der Eduktpeaks bei $\delta = -2.45$ (**1**), -7.88 ($\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) und 58.60 ppm ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).^[199] Stattdessen sind zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von -0.47 ($^1J_{\text{BH}} = 78$ Hz, **7**) und -25.32 ppm ($^1J_{\text{BH}} = 88$ Hz, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) auszumachen (siehe Abbildung 2.19) und eindeutig dem erwünschten Reaktionsprodukt **7** $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ zuzuordnen.

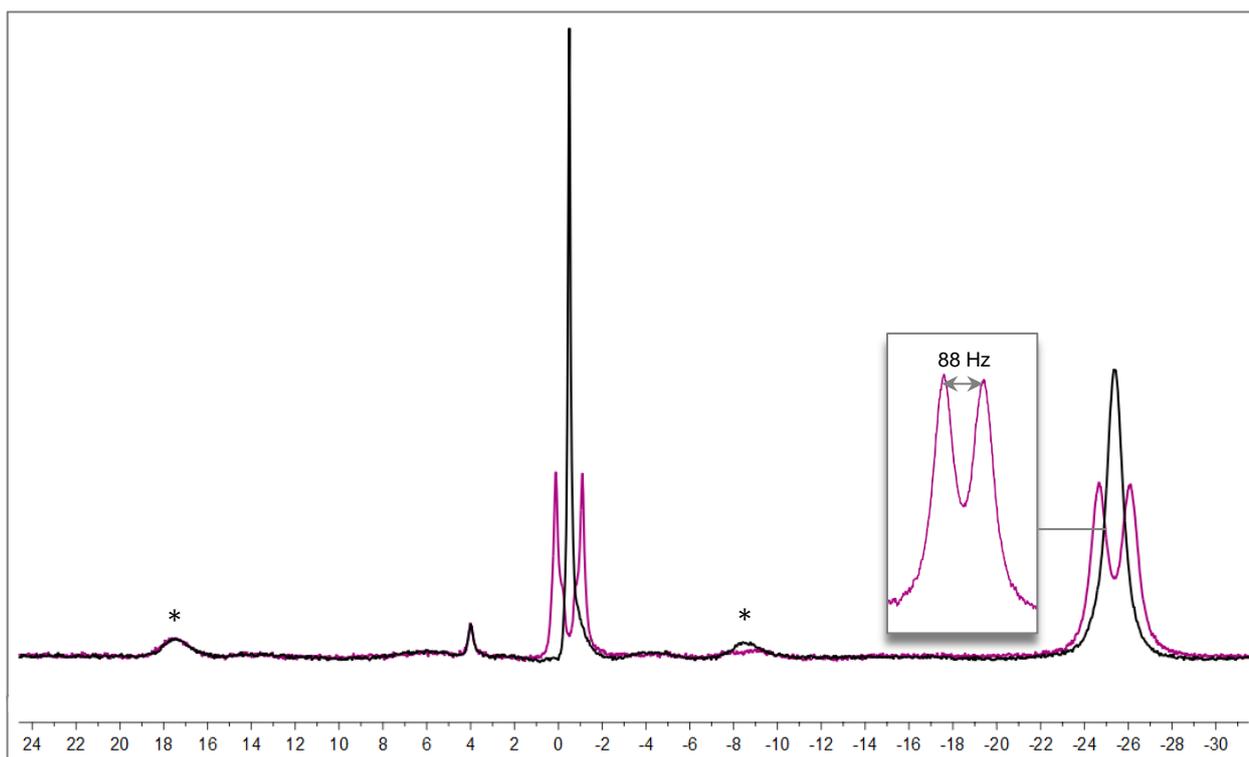


Abbildung 2.19 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (64 MHz, DCM-d_2 , δ in ppm) in Schwarz und darüber liegend ^{11}B -NMR-Spektrum (64 MHz, DCM-d_2 , δ in ppm) in Violett des Reaktionsprodukts der Umsetzung von **1** mit jeweils einem Äquivalent Trimethylaminoboran und Tris(pentafluorophenyl)boran in Toluol. Der eingefügte vergrößerte Bereich zeigt das ^{11}B -NMR-Signal des $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Ions zusammen mit der $^1J_{\text{BH}}$ Kopplungskonstanten. Die Signale des Tetraboran-Dikations $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ sind mit * markiert.

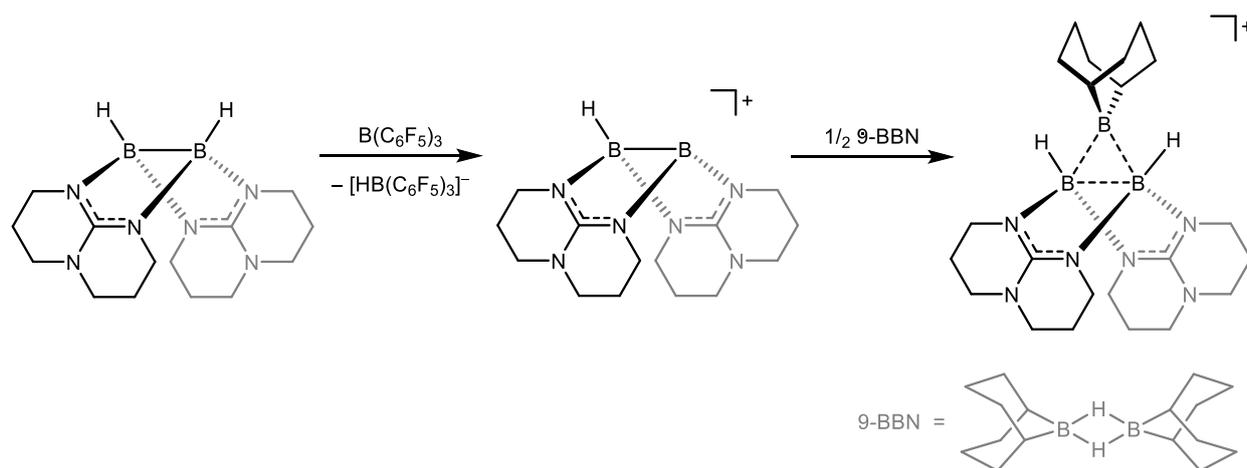
Neben den erwarteten Signalen treten im obigen Spektrum zwei intensitätsschwache Kernspinresonanzen bei $\delta = 17.56$ sowie -8.51 ppm (d, $^1J_{\text{BH}} = 76$ Hz) auf, welche auf die

spurenweise Bildung des Tetraboran-Dikations $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ zurückzuführen sind und einen Beweis für das intermediär auftretende Monomer $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ liefern.

Das Basissignal im HR-ESI⁺-Massenspektrum liegt bei $m/z = 313.3460$ und entspricht dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis sowie dem Isotopenmuster des Monokations **7** ($m/z_{\text{ber}} = 313.2655$). Der Basispeak des Anions $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($m/z_{\text{ber}} = 512.9931$) wird entsprechend im HR-ESI⁻-Massenspektrum bei $m/z = 513.0110$ beobachtet.

Der in Schema 2.16 dargestellte postulierte Reaktionsverlauf wird zusätzlich durch quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) bestätigt. Die alternative Hydridabspaltung von BH_3 erweist sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, ohne Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts, im Vergleich zu **1** als deutlich ungünstiger ($\Delta(\Delta G) = 540 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Bildung des Bordreirings $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ (**7**) sollte demnach mit einer Standard-Gibbs-Energie von $\Delta G^0 = -129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ exergon verlaufen.

Um die Anwendbarkeit der beschriebenen Synthesemethode für die Darstellung weiterer Bordreiringe $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BX}_2)]^+$ zu überprüfen, wurde **1** analog zur Umsetzung mit BH_3 mit einem halben Äquivalent des 9-BBN-Dimers zur Reaktion gebracht (siehe Schema 2.17). Das erwünschte Produkt $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ wurde zwar von *N. Schulenberg* bereits hergestellt, jedoch könnte die Synthese auf diese Art und Weise von zwei auf einen Schritt vereinfacht werden.^[142]



Schema 2.17 Untersuchte Synthese des Bordreirings $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ durch Hydrid-Abstraktion von **1** und anschließende Addition des 9-BBN-Monomers an das Intermediat $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$.

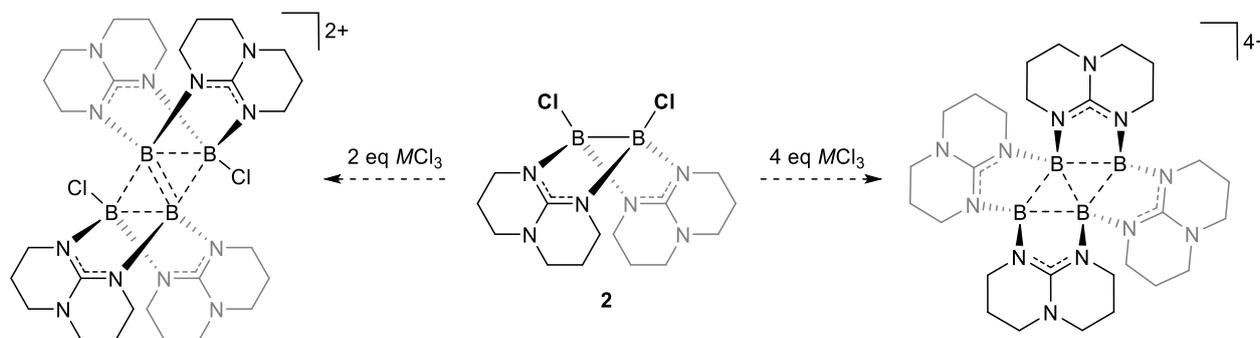
Ähnlich der Synthese von **7** bildete sich während der Zugabe der Lewis-Säure ein braunes Öl, welches nach der Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das ¹¹B-NMR-

Spektrum in Dichlormethan- d_2 zeigt die hauptsächliche Bildung zweier Spezies, des dikationischen Tetraborans $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$ ($\delta = 17.56$ (s), -8.47 (d, $^1J_{\text{BH}} = 85$ Hz) und -25.27 ppm (d, $^1J_{\text{BH}} = 90$ Hz)) sowie der protonierten Ausgangsverbindung $[\text{H}\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\delta = -1.15$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 129$ Hz) und -25.27 ppm (d, $^1J_{\text{BH}} = 90$ Hz)). Das angestrebte Triboran $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(9\text{-BBN})]^+$ kann anhand des Signals bei $\delta = -1.88$ ppm zugeordnet werden und ist nur in geringen Spuren entstanden. Begründet durch die Überlagerung des Peaks mit dem der protonierten Spezies, kann keine $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante der guanidinatgebundenen Boratome angegeben werden.

Die Anwesenheit des Tetraboran-Dikations $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ belegt erneut die erfolgreiche Bildung der monomeren Zwischenstufe $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$. Im Gegensatz zur Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ führte die anschließende Hydroborierung hier jedoch nicht zum Zielmolekül. Ein denkbarer Grund hierfür liegt in der dimeren Form des Hydroborierungsreagenz, sodass das reaktive Monomer in nicht ausreichender Menge vorhanden war und die Dimerisierung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ zu $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ kinetisch begünstigt wurde. Um das Gleichgewicht zwischen der monomeren und dimeren Form des 9-BBN auf die Seite des Monomers zu schieben, könnte die Reaktion in Zukunft entweder bei erhöhter Temperatur oder unter Verwendung eines koordinierenden Lösungsmittels durchgeführt werden.^[200]

2.2.3 Radikalisches Tetraboran-Trikation $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{3+}$

Dass die Chlorid-Abspaltung von der Diboran(4)-Verbindung $[HB(\mu\text{-hpp})_2BCl]$ (**3**) mit $B(C_6F_5)_3$ oder $AlCl_3$ problemlos möglich ist, wurde bereits in Kapitel 2.2.1 gezeigt. Weiterführende Studien haben gezeigt, dass ein Chlorid ebenso von der symmetrisch substituierten Verbindung $[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) abstrahiert werden kann. Unter Anwesenheit einer geeigneten Lewis-Base, wie dem Phosphin PCy_3 , konnte das *in situ* gebildete Kation $[ClB(\mu\text{-hpp})_2B]^+$ in Form eines Lewis-Säure-Base Addukts $[ClB(\mu\text{-hpp})_2B-PCy_3]^+$ massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Erkenntnis gab Anlass zu weiteren Untersuchungen und warf die Frage auf, ob die zweifache Chloridabspaltung am Diboran(4) **2** in Abwesenheit einer stabilisierenden Base direkt zum Kation $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ bzw. dem dimeren $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{4+}$ führen würde, oder ob eine von *S. Littler* beschriebene Dimerisierung zweier Diboranyl-Kationen stattfindet und die zweite Chlorid-Abstraktion verhindert.^[86,175] (siehe Schema 2.18). Die koordinativ ungesättigten und stark elektrophilen Boratome sollten zu einer deutlich höheren Reaktivität, als im Falle des korrespondierenden Diboranyl-Phosphonium-Kations führen, sodass anschließende Folgereaktionen durchaus denkbar sind. Da unter Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ eine Vielzahl von Nebenprodukten anfiel, wurde das Chlorid-Abstraktionsmittel zu MCl_3 ($M = Al, Ga$) gewechselt.



Schema 2.18 Chloridabspaltung von der Diboran(4)-Verbindung $[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) mit MCl_3 ($M = Al, Ga$). Als mögliche Reaktionsprodukte werden die Verbindungen $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{4+}$ oder $\{[ClB(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ postuliert.

Für die Umsetzung wurde das zweifach chlorierte Diboran(4) **2** in trockenem entgastem Dichlormethan gelöst und zu einer Suspension von zwei Äquivalenten $AlCl_3$ oder zu einer Lösung von $GaCl_3$ im selben Solvens zugetropft. Sofort nach Zugabe konnte die Bildung eines roten Feststoffs beobachtet werden und der Ansatz wurde zwecks vollständigen Umsatzes über Nacht gerührt. Durch das Waschen mit Dichlormethan war es möglich Reste des nicht umgesetzten **2** und $GaCl_3$ zu entfernen. Die beiden Reaktionsprodukte wurden in Form von

schwerlöslichen, äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlichen feinkristallinen roten Feststoffe mit 65% (bzgl. eingesetztem AlCl_3) oder 59% (bzgl. eingesetztem GaCl_3) Ausbeute isoliert. Die Einkristallmessung der direkt in der Reaktionslösung gebildeten roten Nadeln lieferte Auskunft über die Molekülstruktur der entstandenen Verbindungen (siehe Abbildung 2.20 für $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

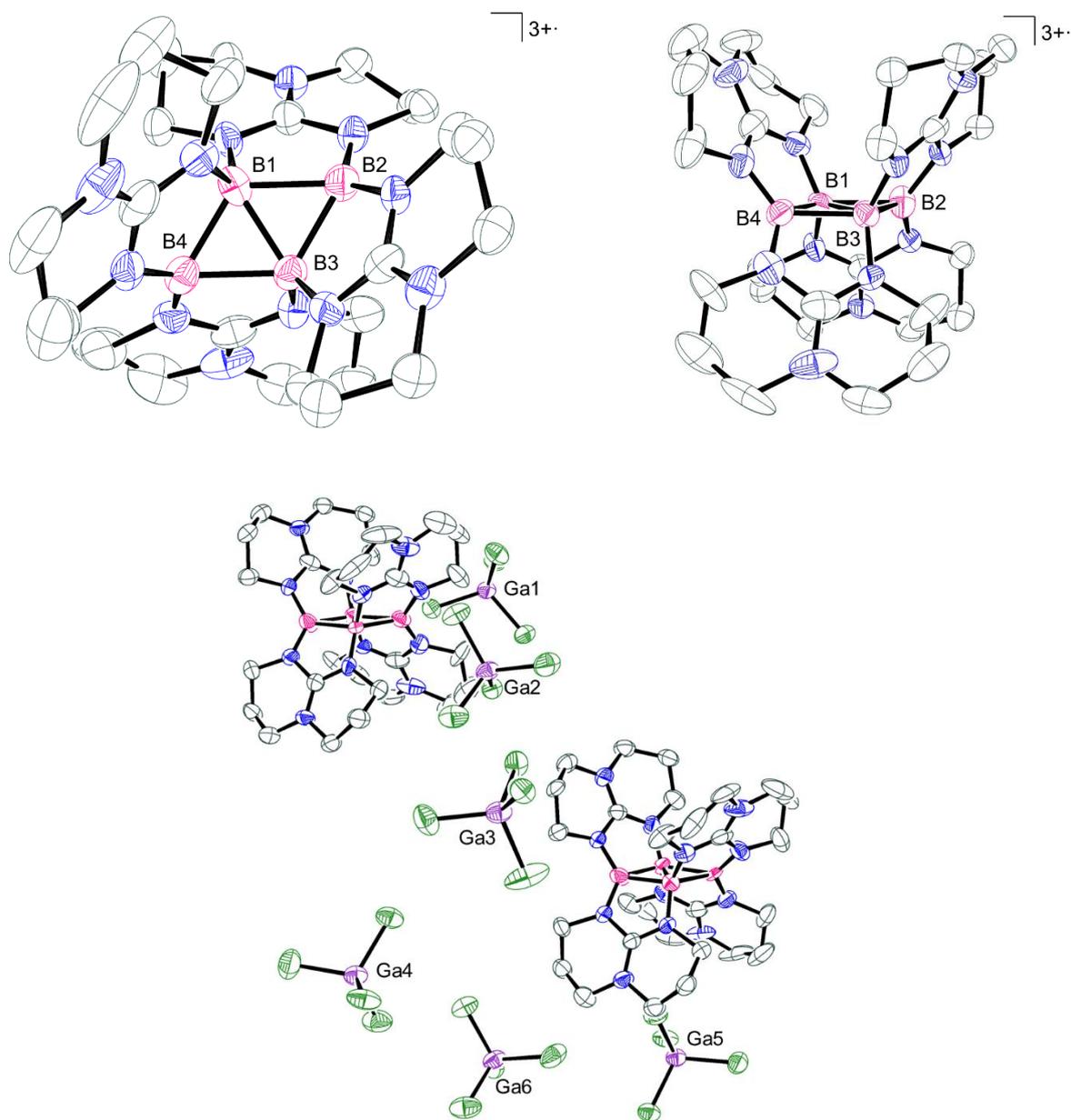


Abbildung 2.20 Festkörperstruktur von $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{GaCl}_4]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$) im Kristall. Abgebildet ist die Ansicht des Radikal-Trikations **8** von oben (oben, links) und von der Seite (oben, rechts), ebenso wie die gesamte Einheitszelle (unten). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 30% abgebildet. Aufgrund unzureichender Kristallqualität wird auf die Angabe exakter Bindungslängen und -winkel verzichtet.

Beide Umsetzungen führten zum gleichen Reaktionsprodukt, das aber entgegen dem eigentlich erwarteten tetrakationischen Tetraboran $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ das radikaltrikationische $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (**8**) mit einer 4-Zentren-5-Elektronenbindung darstellte.

Begründet durch die Fehlordnung der cokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle war es für beide Salze $\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]_3$ und $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ nicht möglich, einen ausreichenden Datensatz und eine publizierbare Struktur zu erhalten. Hinzu kamen die außergewöhnliche Luftempfindlichkeit und ein schlechtes Streuverhalten der vermessenen Kristalle, welches unter anderem auf die vielen Dichlormethanmoleküle in der Elementarzelle zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz konnte die Atomkonnektivität im Kation eindeutig festgelegt werden, auf die Angabe und Diskussion der Bindungsabstände wird an dieser Stelle aber dennoch verzichtet. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmte Zusammensetzung beider Salze konnte mittels C,H,N-Analyse bestätigt werden. Durch feines Pulverisieren der Feststoffe und Trocknen im Vakuum über Nacht konnte das im Kristall eingeschlossene Dichlormethan entfernt und das lösungsmittelfreie Produkt erhalten werden.

Die in Difluorbenzol, Di- und Trichlormethan unlöslichen Salze $\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]_3$ und $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ sind als Feststoffe bei Raumtemperatur und unter inerten Bedingungen stabil, zersetzen sich jedoch sofort in Acetonitril, Propionitril, Dimethylsulfoxid, Aceton und Wasser. Aus diesem Grund beschränkte sich die Charakterisierung der Verbindungen auf Festkörpermethoden mit strengem Luftausschluss. An dieser Stelle ist interessant anzumerken, dass das Tetrachlorogallat-Salz unter vergleichbaren Bedingungen etwas stabiler gegenüber Sauerstoff erscheint als das entsprechende Tetrachloroaluminat. Als Ursache wird angenommen, dass das empfindliche Radikaltrikation effektiver durch das räumlich anspruchsvollere $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ion abgeschirmt und vor Zersetzung geschützt wird. Das freie Elektron in **8**, welches in diesem Zusammenhang eine hervorragende Angriffsstelle darstellt, konnte mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2.21).

Bedingt durch die nicht aufgelöste Hyperfeinkopplung zeigt das EPR-Spektrum lediglich ein breites Signal mit einem g -Wert von 2.00 und deutet somit auf ein organisches Radikal hin. Aufgrund des intrinsischen Paramagnetismus von **8** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren der Verbindung erhalten werden.

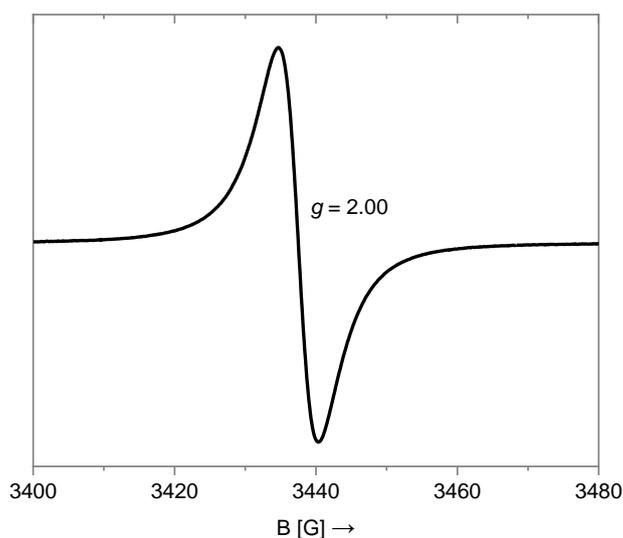
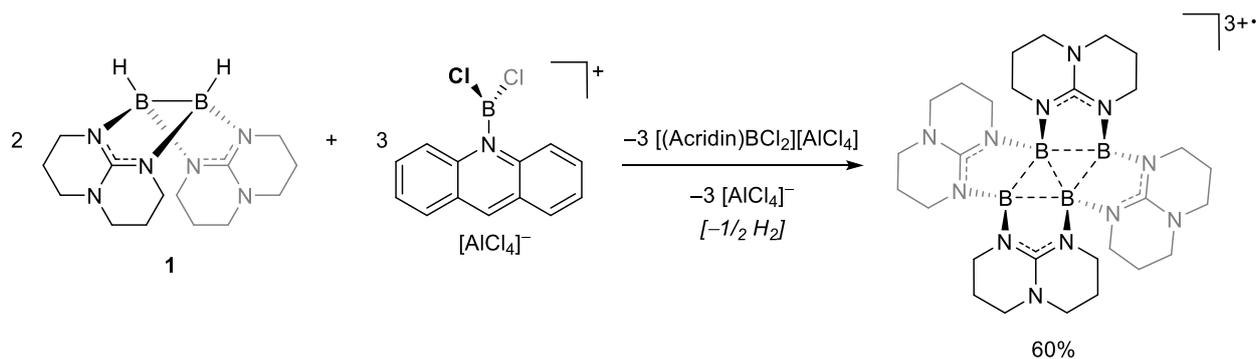


Abbildung 2.21 Feststoff-EPR-Spektrum (X-Band, ~ 9.63 Hz) des isolierten $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3 \cdot 2.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur.

Die IR-Spektren zeigen neben den für C–H-Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 2947$ ($\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]$) bzw. 2948 ($\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]$) cm^{-1} und 2879 ($\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]$) bzw. 2881 ($\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]$) cm^{-1} ebenso die C=N-Streckschwingungen im Bereich zwischen 1650 und 1500 cm^{-1} , welche auf die Anwesenheit intakter hpp-Brückenliganden hinweisen. Da die B–Cl-Valenzschwingung der Ausgangsverbindung $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($\mathbf{2}$) laut den quantenchemischen Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) in dem gemessenen Bereich von 400 bis 3500 cm^{-1} nicht sichtbar ist, kann aus dem IR-Spektrum allein keine Aussage über die Bindungssituation am Boratom getroffen werden. Neben der Banden des Kations ist zudem das für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ion charakteristische Signal bei $\tilde{\nu} = 491$ cm^{-1} sichtbar.^[201] Im Fall von $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]$ sollte die entsprechende Ga–Cl-Schwingung bei einer Wellenzahl von 370 cm^{-1} auftreten und liegt damit außerhalb des Messbereichs.^[202]

Das vorgestellte Tetraboran-Trikation $\mathbf{8}$ ist kein unbekanntes. Bereits vor drei Jahren gelang es *Litters et al.* $\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]_3$ durch Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ ($\mathbf{1}$) mit dem starken Hydrid-Abstraktionsmittel $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren (siehe Schema 2.19).^[203,204]



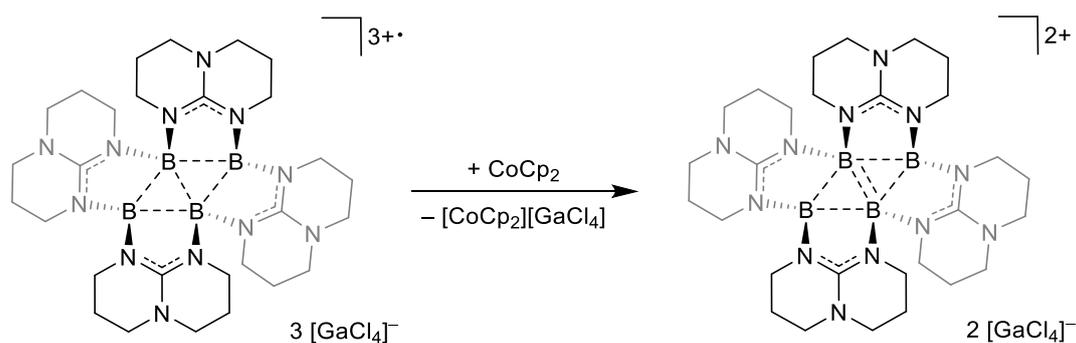
Schema 2.19 Synthese von $\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]_3$ nach *Litters et al.*^[203,204] Durch Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit der von *M. J. Ingleson* entworfenen starken Lewis-Säure $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2][\text{AlCl}_4]$ ^[205–207] bildet sich **8** innerhalb weniger Sekunden.

Das Radikaltrikation enthält vier nahezu planar angeordnete Boratome mit einer geringen Oxidationsstufe von weniger als +II. Um die Entstehung dieser Spezies erst zu ermöglichen, muss also folglich ein Reduktionsmittel anwesend sein, welches möglicherweise das elektronenreiche Diboran(4) selbst darstellt. Eine Aufklärung des zugrunde liegenden komplexen Reaktionsmechanismus erweist sich dennoch als schwierig und war bisher nicht möglich. Es wird angenommen, dass die nach der vollständigen Chlorid-Abstraktion gebildeten $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Ionen zum tetrakationischen Intermediat $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ dimerisieren um anschließend während oder am Ende der Reaktion zum Triaktion **8** einfach reduziert zu werden.^[175] Die Reduktion folgt dabei vermutlich auf eine Umlagerung der verbrückenden Guanidinat-Substituenten, welche eine Delokalisierung der hohen Vierfach- bzw. Dreifachladung zulassen. Weitere Studien zu dem an dieser Stelle postulierten Tetrakation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ werden in Unterkapitel 2.2.4 näher erläutert.

Es ist erstaunlich, dass $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ sowohl aus $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**), als auch aus $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) entstehen kann, sodass die Frage nahe liegt: „Ist **2** eine direkte Vorstufe zum Dikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ und wenn ja, wie kann es in der Reaktion nach *Litters et al.* intermediär gebildet werden?“ Eine Antwort auf diese Überlegung ist in der außergewöhnlichen Reaktivität der verwendeten Lewis-Säure $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2]^+$ zu suchen. *Ingleson et al.* konnte zeigen, dass sterisch anspruchsvolle Lewis-Basen, wie PMes_3 , einen lichtinduzierten $1e^-$ -Transfer auf die Lewis-Säure auslösen. Es folgt eine Halogen-Acridin-Substitution durch ein weiteres Äquivalent $[(\text{Acridin})\text{BCl}_2]^+$ und anschließende Bildung von freiem BCl_3 .^[205] Wie bereits in Unterkapitel 2.1.1 beschrieben, lässt sich **1** mit BCl_3 problemlos zu einer unbekanntem Spezies mit einer ^{11}B -NMR-Verschiebung von 2.98 ppm ($^1J_{\text{BH}} = 162$ Hz) umsetzen und kann nachträglich durch Zugabe von THF in das Dichlorodiboran(4) **2** überführt werden. Anhand dieser Ergebnisse liegt die Vermutung

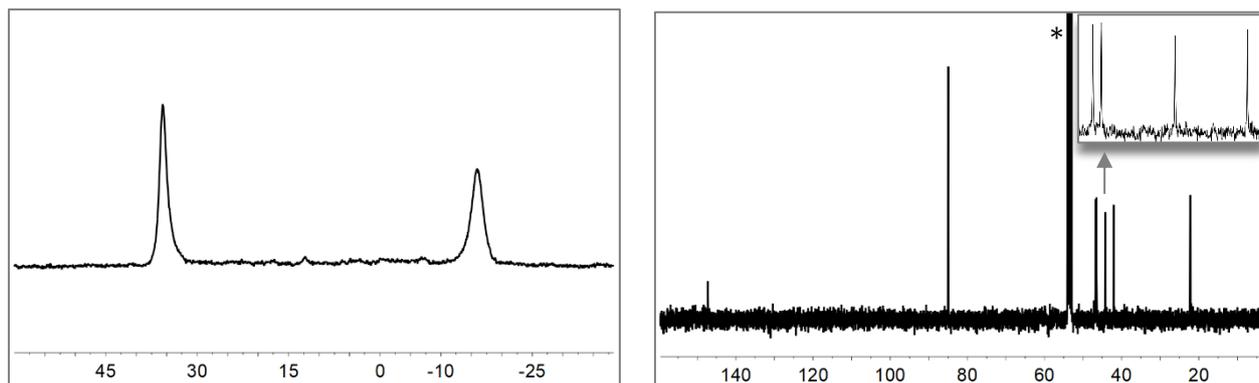
nahe, dass in der von *S. Littres* durchgeführten Reaktion zunächst eine zweifache Chlorierung von **1** stattfindet, um anschließend oder gleichzeitig zum Vorläuferkation $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ weiter zu reagieren.

Motiviert durch die vielversprechenden DFT-Rechnungen (BP86/def2-SV(P)), welche für das Radikaltrikation eine außergewöhnlich hohe Elektronenaffinität von $E_A = -10.2$ eV voraussagen, wurde der Versuch einer chemischen Oxidation von **8** zum entsprechenden Dikation $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{2+}$ unternommen. Für die $1e^-$ -Reduktion wurde Cobaltocen (CoCp_2) als Reduktionsmittel gewählt (siehe Schema 2.20). Die Verbindung $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ wurde als Feststoff vorgelegt und mit geringem Überschuss einer Dichlormethan-Lösung des Reduktionsmittels versetzt. Das langsame Verschwinden des roten Feststoffs sowie die zunehmende Trübung und Grünfärbung des Ansatzes gaben ein erstes Zeichen für die gewünschte Reduktion des Radikaltrikations und die damit einhergehende Bildung von $[\text{CoCp}_2]^+$.



Schema 2.20 Versuchte $1e^-$ -Reduktion der Tetraboran(4)-Verbindung $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ mit einem Äquivalent Cobaltocen (CoCp_2). Neben $[\text{CoCp}_2][\text{GaCl}_4]_3$ wurde das Salz $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{GaCl}_4]_2$ als Produkt erwartet.

Die Reaktionslösung wurde daraufhin mittels NMR-Spektroskopie untersucht, wobei das Vorliegen gut aufgelöster Spektren auf die Abwesenheit der paramagnetischen Edukte hindeutet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nur zwei intensive Singulets mit einem Integralverhältnis von 1:1 und unterscheidet sich damit deutlich von dem Spektrum, welches von *S. Littres* für die analoge Reduktion von $\mathbf{8}[\text{AlCl}_4]_3$ erhalten wurde. Im letzteren wurde nur ein Signal bei $\delta = 17.56$ ppm beobachtet, während die chemischen Verschiebungen des Reduktionsprodukts von $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ bei $\delta = 35.66$ und -15.82 ppm liegen (siehe Abbildung 2.22).^[175]



Schema 2.22 ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$, δ in ppm, links) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$, δ in ppm, rechts) der Umsetzung von $\mathbf{8}[\text{GaCl}_4]_3$ mit CoCp_2 . Das Lösungsmittelsignal ist mit * gekennzeichnet.

Entsprechend der vermuteten Bildung einer unsymmetrisch substituierten Borverbindung finden sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Sätze an hpp-Signalen mit $\delta = 147.3$ (C_q), 46.7 (N-CH_2), 46.5 (N-CH_2), 44.3 (N-CH_2), 42.1 (N-CH_2) und 22.2 (CH_2) ppm. Daneben können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 84.9$ ppm sowie im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.72$ ppm die für die Cyclopentadienyl-Liganden charakteristischen Peaks der Komplexverbindung $[\text{CoCp}_2]^+$ ausgemacht werden. Diese kristallisierte in Form von gelben Plättchen direkt aus der Reaktionslösung bei -30 °C (siehe Abbildung 2.23).

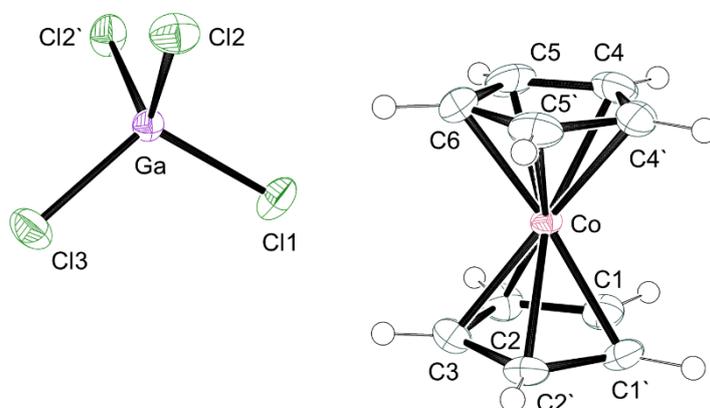


Abbildung 2.23 Molekülstruktur des kristallisierten Nebenprodukts $[\text{CoCp}_2][\text{GaCl}_4]$. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): Co–C1 2.0264(16), Co–C2 2.0308(17), Co–C3 2.023(2), Co–C4 2.0353(16), Co–C5 2.0280(17), Co–C6 2.030(2), Ga–Cl1 2.1747(7).

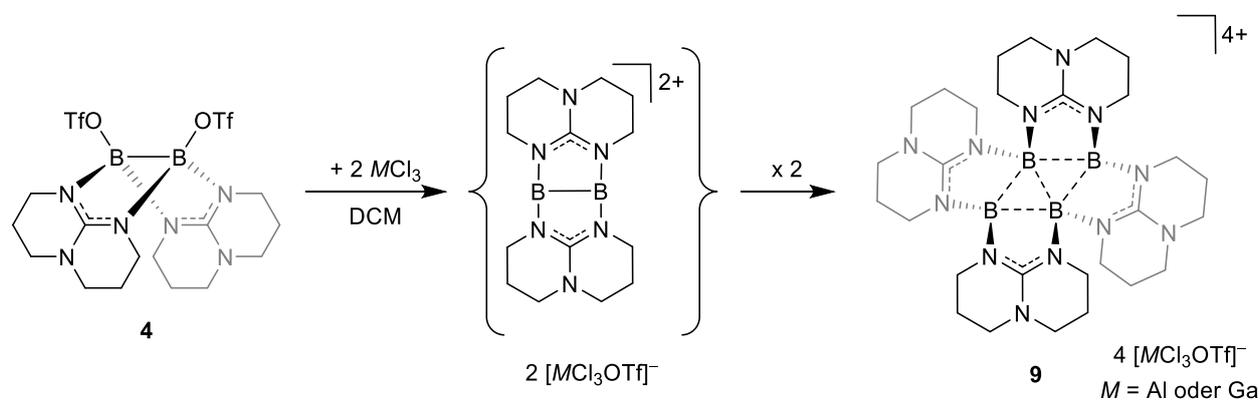
Ogleich die Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts nicht bestätigt werden konnte, so legen die NMR-spektroskopischen und kristallographischen Daten eine erfolgreiche Reduktion des Radikaltrikations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ nahe. Die vielversprechenden NMR-Spektren motivieren zu einer zukünftigen Untersuchung der Redoxchemie dieses ungewöhnlichen Radikals.

2.2.4 Tetrakationisches Tetraboran $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$

Im Erklärungsansatz zur Entstehung des Radikaltrikations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (**8**) (vergleiche Unterkapitel 2.2.3) wurde eine tetrakationische Tetraboran(4)-Zwischenstufe $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) postuliert. Dieses zunächst hypothetische Kation stellt eine außergewöhnliche strukturelle Kuriosität dar, da es der Theorie nach lediglich über vier Gerüstelektronen verfügen sollte, welche auf vier Borzentren verteilt sind. Dementsprechend resultierte ein System mit zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen, ein σ -Aromat. Um einen tieferen Einblick in die in **9** vorherrschenden Bindungsverhältnisse zu bekommen, wurden zunächst quantenchemische Untersuchungen (B3LYP-D3/def2-TZVP) der isoelektronischen Modellverbindung $[B_4H_4]^{4+}$ vorgenommen. Das enorme Elektronendefizit dieses Kations äußerte sich bereits in der Geometrieoptimierung, welche keine globale Energieminimumstruktur liefern konnte. Daraus schlussfolgernd reicht die von den vier Gerüstelektronen aufgebrauchte Bindungsenergie nicht aus, um die *Coulomb*-Abstoßung zwischen den $[BH]^+$ -Einheiten zu kompensieren. Um diese zunächst skeptisch stimmenden Ergebnisse experimentell zu überprüfen und **9** als ein mögliches Intermediat in der Darstellung des Radikaltrikations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (**8**) zu verifizieren, wurde eine gezielte Darstellung und Isolierung von **9** zum Ziel der nachfolgenden Arbeiten.

Am Anfang der Syntheseplanung stand zunächst die Überlegung nach einer geeigneten Vorläuferverbindung für das Monomer $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$. Das gesuchte Diboran(4) $[XB(\mu\text{-hpp})]_2$ sollte hierbei vor allem zwei wichtige Eigenschaften aufweisen: gute Abgangsgruppen an den Boratomen und ein niedriges Reduktionspotential, um die unerwünschte Bildung der reduzierten Spezies $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ zu verhindern. Unter Zuhilfenahme der von *J. Horn* durchgeführten quantenchemischen Analysen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) war es nun möglich, eine Reihe von $[XB(\mu\text{-hpp})]_2$ -Verbindungen bezüglich ihrer adiabatischen Ionisierungs- und HOMO-Energien einzuordnen.^[87] Während $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) mit einer adiabatischen Ionisierungsenergie (E_i) von $536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer HOMO-Energie (E_{HOMO}) von -4.78 eV einen der stärksten Elektronendonoren unter den $[XB(\mu\text{-hpp})]_2$ -Verbindungen darstellt, gestaltet sich die Reduktionsbereitschaft von $[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) mit den entsprechenden Werten von $E_i = 574 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $E_{\text{HOMO}} = -5.12 \text{ eV}$ als etwas geringer. Trotz geringeren Elektronenreichtums von **2** war es, wie bereits in Unterkapitel 2.2.3 dargestellt, nicht möglich die erwünschte tetrakationische Zwischenstufe zu isolieren und deren Reduktion zu $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ zu unterbinden. Diese

Befunde unterstreichen die außergewöhnlich hohe Elektronenaffinität des Tetrakations **9**, welche nach quantenchemischen Rechnungen (BP86/def2-SV(P)) einen Wert von 13.5 eV aufweisen sollte.^[203,204] Eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ könnte demnach möglicherweise mit dem von *S. Littres* erstmals hergestellten Ditriflatodiboran(4) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) gefunden werden. Mit einer berechneten HOMO-Energie von -6.15 eV (B3LYP-D3/def2-TZVPP) sollte es ein deutlich schwächerer Elektronendonator als **1** und **2** sein. Zusätzlich motivierte die Anwesenheit zweier borgebundener guter Triflat-Abgangsgruppen die experimentelle Untersuchung der in Schema 2.21 dargestellten Reaktion.^[106,208,209]



Schema 2.21 Untersuchte Darstellung des Tetraboran(4)-Tetrakations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) durch Umsetzung des doppelbasenstabilisierten Ditriflatodiborans **4** mit den Lewis-Säuren MCl_3 ($M = \text{Al, Ga}$).

In Anlehnung an die bereits vorgestellte Chlorid-Abspaltung an **2** wurde die Triflat-Abstraktion mithilfe der MCl_3 -Salze ($M = \text{Al}$ oder Ga) in Dichlormethan durchgeführt. Hierfür wurde das Ditriflatodiboran **4** zusammen mit der jeweiligen Lewis-Säure als Feststoffe vermengt und mit dem entgastem Lösungsmittel versetzt. Wurde AlCl_3 verwendet, so konnte die sofortige Bildung eines leuchtend orangen Präzipitats beobachtet werden, wohingegen unter Benutzung des Galliumsalzes ein langsamer Farbumschlag der klaren Lösung nach orange eintrat. Das in der Umsetzung mit AlCl_3 in 86% Ausbeute erhaltene, in gängigen organischen Lösungsmitteln äußerst schwerlösliche Reaktionsprodukt wurde mit Dichlormethan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Die entstandene Verbindung charakterisierte sich durch eine äußerst hohe Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit, was bereits einen ersten Hinweis auf die erfolgreiche Synthese des erwünschten Tetrakations **9** gab. Bedingt durch die geschilderte Empfindlichkeit des Produkts konnte kein Solvens gefunden werden, in dem der orange Feststoff ohne Zersetzung löslich ist. Alle Versuche, das Reaktionsprodukt in Lösung zu bringen, resultierten entweder

in der Bildung einer Suspension (im Fall von Dichlormethan, Difluorbenzol, Tetrachlorethan und Dichlorbenzol) oder in einer sofortigen Verfärbung nach rot und letztendlich farblos (beobachtet für Acetonitril, Tetrahydrofuran, Nitromethan, Propionitril, 1,2-Dimethoxyethan und 1,1,1-Trifluorisopropanol). Es war somit nicht möglich, für eine Einkristallmessung geeignete Kristalle zu erhalten und die Bildung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) strukturell zu belegen.

Konträr dazu konnte bei der Umsetzung mit GaCl_3 eine direkte Kristallisation des Produkts aus der Reaktionslösung über Nacht beobachtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse der in 20% Ausbeute isolierten rhombischen orangen Plättchen lieferte einen zweifellosen Beweis für die Entstehung der Tetraboran(4)-Spezies $\mathbf{9}[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (siehe Abbildung 2.24). Es ist erstaunlich, dass die Elementarzelle des Produkts zwei $[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$ - und zwei $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ionen anstelle der erwarteten vier $[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$ -Anionen enthält. Die zusätzlichen Chloratome könnten hierbei möglicherweise vom Lösungsmittel selbst stammen. Das vierfach positiv geladene Tetraboran $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{4+}$ besitzt mit einem Winkel von 3.865° zwischen den Ebenen $\text{B}_1\text{--}\text{B}_2\text{--}\text{B}_4$ und $\text{B}_2\text{--}\text{B}_3\text{--}\text{B}_4$ ein nahezu planares B_4 -Gerüst. Die vier Boratome bilden, wie schon im Radikaltrikation $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (**8**) beobachtet, eine rautenförmige Struktur. Begründet durch leicht abweichende B–B-Bindungslängen mit 1.939(11) (B1–B2), 1.919(10) (B2–B3), 1.947(11) (B3–B4) und 1.949(10) Å (B1–B4) ergibt sich ein unsymmetrisches B_4 -Grundgerüst. Wie bereits von *S. Litters* für $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ beschrieben, sind die kleinen Bindungswinkel von $53.2(4)^\circ$ (B2–B3–B4) bzw. $52.9(4)^\circ$ (B2–B1–B4) ein Hinweis auf das Vorliegen von Mehrzentrenbindungen.^[175] Aufgrund der unterschiedlichen Ladung sowie der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Gerüstelektronenzahl (GE) werden strukturelle Unterschiede zu **8** deutlich. Dementsprechend ist der transannulare B–B-Bindungsabstand in $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{4+}$ (4 GE, zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen) mit 1.732(11) Å kleiner als in $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (5 GE, zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen und ein delokalisiertes Elektron) mit 1.799(8) Å.^[175] Obwohl **9** und das bereits bekannte dikationische Tetraboran(6) $[\{\text{HB}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2]^{2+}$ dieselbe Gerüstelektronenzahl aufweisen, ist der transannulare B–B-Abstand des Tetrakations länger als der in $[\{\text{HB}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2]^{2+}$ (1.703(4) Å). Hierbei könnte die mit der höheren Ladung verbundene größere elektrostatische Repulsion ein möglicher Grund für die Bindungsaufweitung sein. Ähnlich wie im Radikaltrikation **8** sind die stabilisierenden hpp-Substituenten alternierend über- bzw. unterhalb der B_4 -Ebene angeordnet. In Bezug auf den in Unterkapitel 2.2.3 postulierten Reaktionsmechanismus zur Bildung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$

findet die Umorientierung der hpp-Brückensubstituenten nicht erst nach der Reduktion von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{4+}$ statt, sondern bereits nach der Dimerisierung der $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Einheiten gegeben ist.

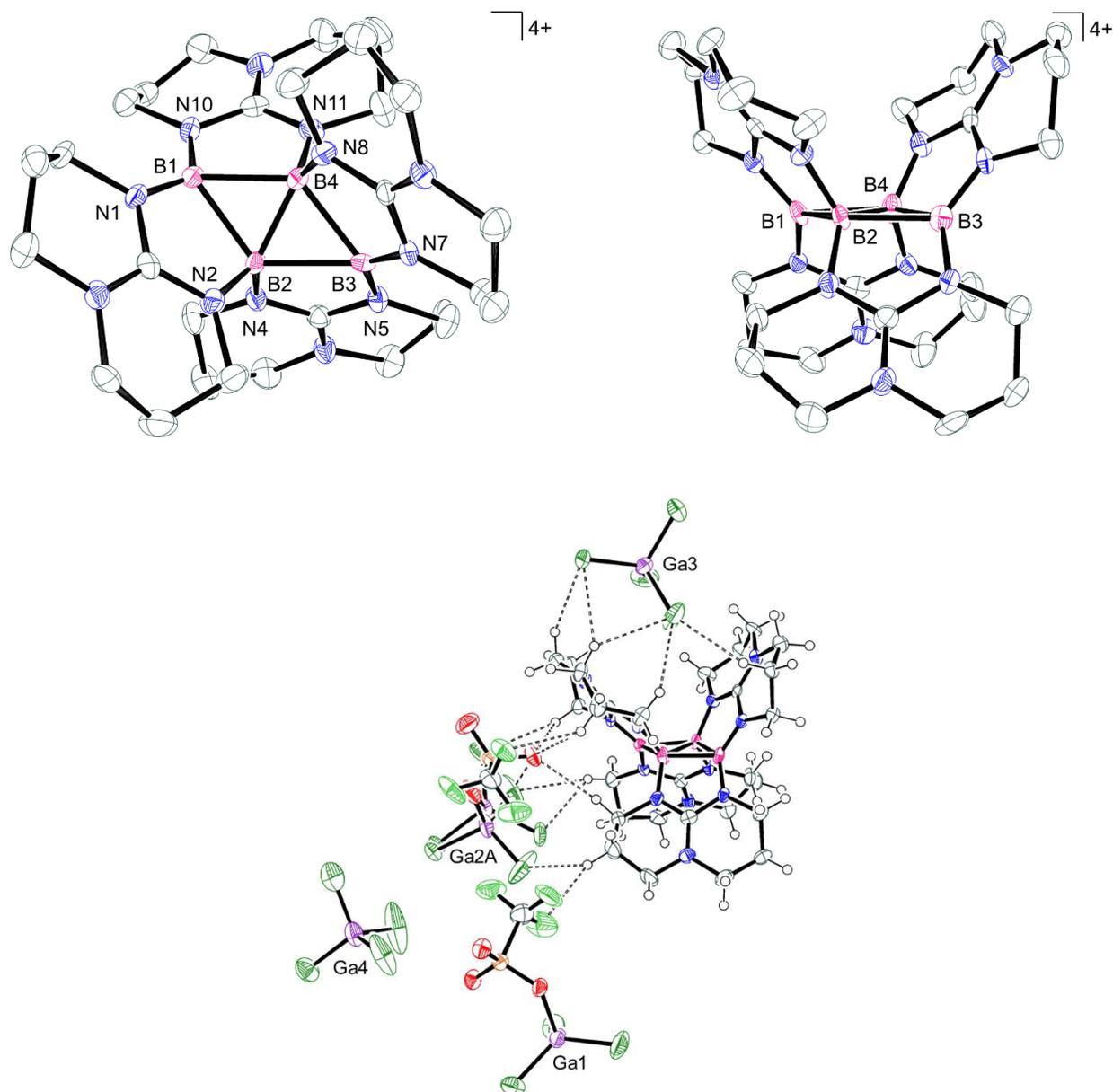


Abbildung 2.24 Molekülstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ $[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**9**) $[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall. Abgebildet ist die Ansicht des Tetrakations **9** aus zwei verschiedenen Blickwinkeln (oben), ebenso wie die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen (unten). In den oberen Strukturbildern wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome zwecks besserer Übersicht weggelassen. Aus demselben Grund wird auf die Darstellung der kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.939(11), B1–B4 1.949(10), B2–B3 1.919(10), B2–B4 1.732(11), B3–B4 1.947(11), B1–N1 1.402(10), B2–N2 1.483(10), B2–N4 1.497(10), B3–N5 1.409(10), B3–N7 1.407(10), B4–N8 1.507(10), B1–N10 1.405(10), B4–N11 1.478(10), B3–B2–B1 127.9(5), B2–B3–B4 53.2(4), B3–B4–B1 125.7(5), B2–B1–B4 52.9(4), B1–B2–B4–B3 –176.1(6).

Die quantenchemisch berechneten Strukturparameter (B3LYP-D3/def2-TZVPP) von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{4+}$ (**9**) stimmen gut mit den experimentellen Werten überein (siehe Abbildung 2.25) und entsprechen einer Bindungssituation von zwei σ -aromatischen B₃-Einheiten mit einer kurzen gemeinsamen Diagonalen.

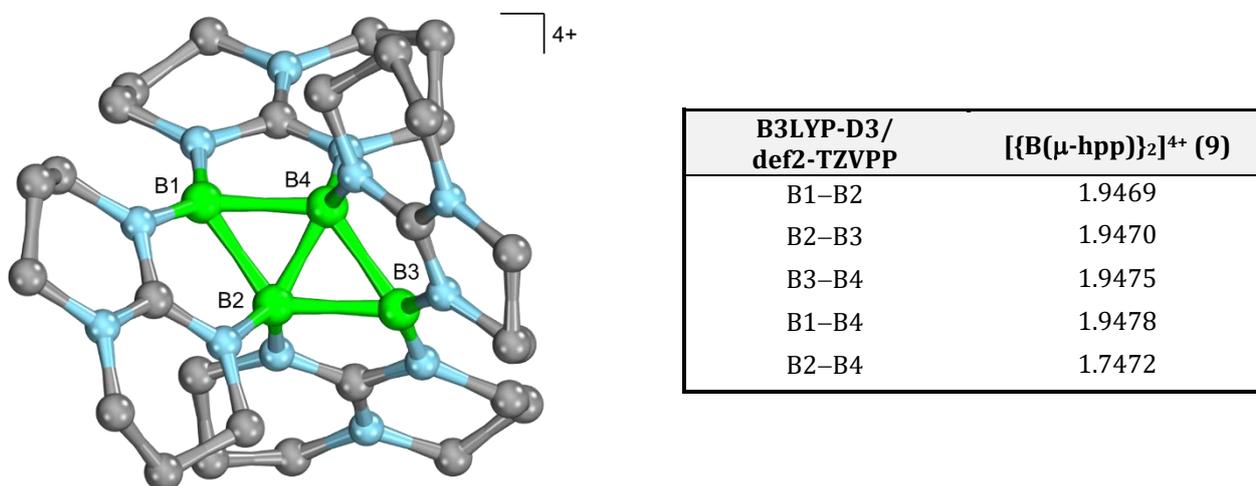


Abbildung 2.25 Links: Quantenchemisch berechnete Energieminimumstruktur (B3LYP-D3/def2-TZVPP) von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{4+}$ (**9**). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Rechts: eine Zusammenstellung ausgewählter quantenchemisch berechneter Bindungslängen in Å.

$9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ und $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ sind sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Beide Salze wurden als orange, luftempfindliche und äußerst schwerlösliche Feststoffe isoliert. Analog zu den bereits vorgestellten Verbindungen $8[\text{AlCl}_4]_3$ und $8[\text{GaCl}_4]_3$ erweist sich auch in diesem Fall das Gallat-Salz als etwas weniger oxidationsempfindlich, was möglicherweise dem größeren Ionenradius von $[\text{GaCl}_4]^-$ im Vergleich zu $[\text{AlCl}_4]^-$ geschuldet ist. Die schlechte Löslichkeit der Substanzen ist insofern problematisch, als dass sie die Charakterisierungsmethoden auf Festkörperanalytik beschränkt. Dass jedoch $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ und $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ als Feststoffe stabil sind und kaum in gelöster Form vorliegen, ist aufgrund der hohen Ladung und der damit verbundenen hohen Gitterenergie nicht erstaunlich. Wurde in der Synthese von $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ das Produkt über einen längeren Zeitraum nicht von der überstehenden Dichlormethan-Lösung getrennt, so konnte eine zunehmende Rotfärbung des Lösungsmittels festgestellt werden. Durch langsames Abdampfen des Solvens ist es gelungen, rote nadelförmige Kristalle des Nebenprodukts zu gewinnen und röntgenkristallographisch als das Radikalsalz $8[\text{AlCl}_4]_3$ zu identifizieren.

Der diamagnetische Charakter von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{4+}$ (**9**) wurde durch die Aufnahme eines Festkörper-EPR-Spektrums bestätigt und entspricht den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP), nach welchen der Singlet-Zustand um $193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als der Triplett-Zustand sein sollte.

Das Festkörper- ^{11}B -NMR-Spektrum des Aluminats $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ zeigt zwei stark tieffeldverschobene breite Signale gleicher Intensität bei $\delta = 20.05$ und 27.72 ppm (siehe Abbildung 2.26), welche gut mit den quantenchemisch vorhergesagten Werten von $\delta = 19.60$ und 29.50 ppm übereinstimmen. Trotz des strengen Sauerstoffausschluss während der Probenvorbereitung und Messung, deutet das schwache Signal bei $\delta = -0.53$ ppm auf eine mögliche spurenweise Oxidation und Zersetzung des Tetrakations hin. Neben der erwarteten Singulets treten im abgebildeten Spektrum noch zwei symmetrisch um die Hauptsignale verteilte Sätze von zwei wenig intensiven Signalen bei $\delta = 86.66$ und -38.81 ppm auf. Diese werden in MAS-Spektren als Rotationsseitenbanden bezeichnet und entstehen, falls die bei der Messung verwendete Rotationsfrequenz ν_{rot} einen kleineren Wert als die statistische Linienbreite des Signals hat.

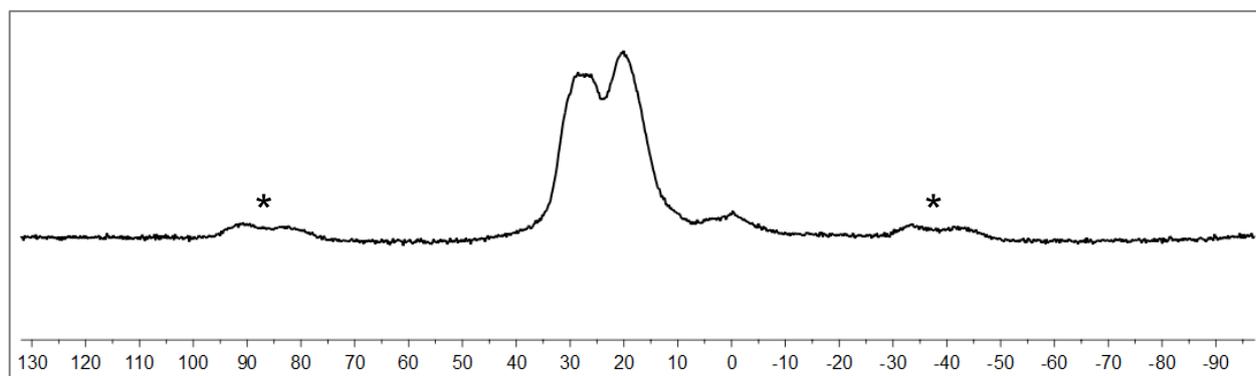


Abbildung 2.26 Festkörper- ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 10$ kHz, δ in ppm) von $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$. Die Lage der Rotationsseitenbanden ist mit * gekennzeichnet.

Die als KBr-Presslinge aufgenommenen IR-Spektren (siehe Abbildung 2.27) zeigen neben den für C–H-Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu} = 2951$ ($9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$) bzw. 2949 cm^{-1} ($9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$) und 2885 ($9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$) bzw. 2881 cm^{-1} ($9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$) zusätzlich die C=N-Streckschwingungen im Bereich zwischen 1670 und 1500 cm^{-1} , welche auf die Anwesenheit intakter hpp-Brückenliganden hinweisen. Neben den Banden des Kations wird für beide Salze ein intensitätsschwaches Signal bei $\tilde{\nu} = 2409 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar und kann der C–H-

Valenzschwingung des cokrystallisierenden Dichlormethans zugeordnet werden. Sowohl die Einkristalldiffraktometrie als auch die Elementaranalyse der Feststoffe liefern zusätzliche Belege für die Anwesenheit des kristallgebundenen Lösungsmittels ($9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$).

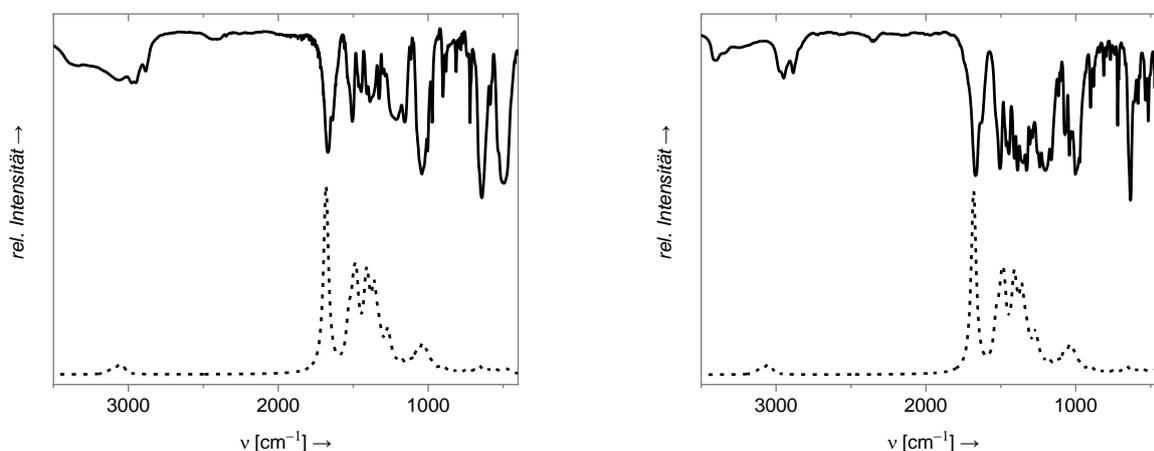


Abbildung 2.27 Links: IR-Spektren (KBr-Pressling) der Salze $9[\text{MCl}_4]_2[\text{MCl}_3\text{OTf}]_2$ ($M = \text{Al}$ (links) und Ga (rechts)) (—) im Vergleich zum quantenchemisch berechneten (B3LYP-D3/def2-TZVPP) IR-Spektrum des Kations **9** (- -).

Analog zum IR-Spektrum von $8[\text{AlCl}_4]_3$ tritt die für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ion charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 494 \text{ cm}^{-1}$ auf, während das entsprechende $[\text{GaCl}_4]^-$ -Signal des Gallat-Salzes bei einer Wellenzahl von 370 cm^{-1} zu erwarten ist und somit außerhalb des Messbereichs liegt.^[201,202] Interessanterweise ergab die Literaturrecherche nach $[\text{MCl}_3\text{OTf}]^-$ -haltigen Salzen ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) keine Treffer, sodass auf eine Zuordnung der $[\text{MCl}_3\text{OTf}]^-$ -Signale an dieser Stelle verzichtet werden sollte.

Im Fall des etwas besser löslichen Gallat-Salzes $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ war es möglich, die $[\text{GaCl}_4]^-$ - und $[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$ -Ionen HR-ESI-spektrometrisch nachzuweisen (siehe Abbildung 2.28). Das Basissignal des Spektrums liegt bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/z = 210.7985$ und lässt sich dem $[\text{GaCl}_4]^-$ -Anion zuordnen ($m/z_{\text{ber}} = 210.7980$), während $[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$ bei $m/z = 322.7846$ (57%) ($m/z_{\text{ber}} = 322.7842$) detektiert wird. Das HR-ESI-Massenspektrum des Reaktionsgemischs gab keinerlei Hinweise auf das Vorliegen des Tetraborans $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) in Lösung, was als ein starkes Indiz für dessen postulierte Stabilisierung im Festkörper zu deuten ist. Stattdessen wurden drei Signale mit einem B_2 -Isotopenmuster bei $m/z = 280.1999, 371.2532$ und 535.2289 detektiert, konnten jedoch keiner bekannten kationischen Spezies zugeschrieben werden.

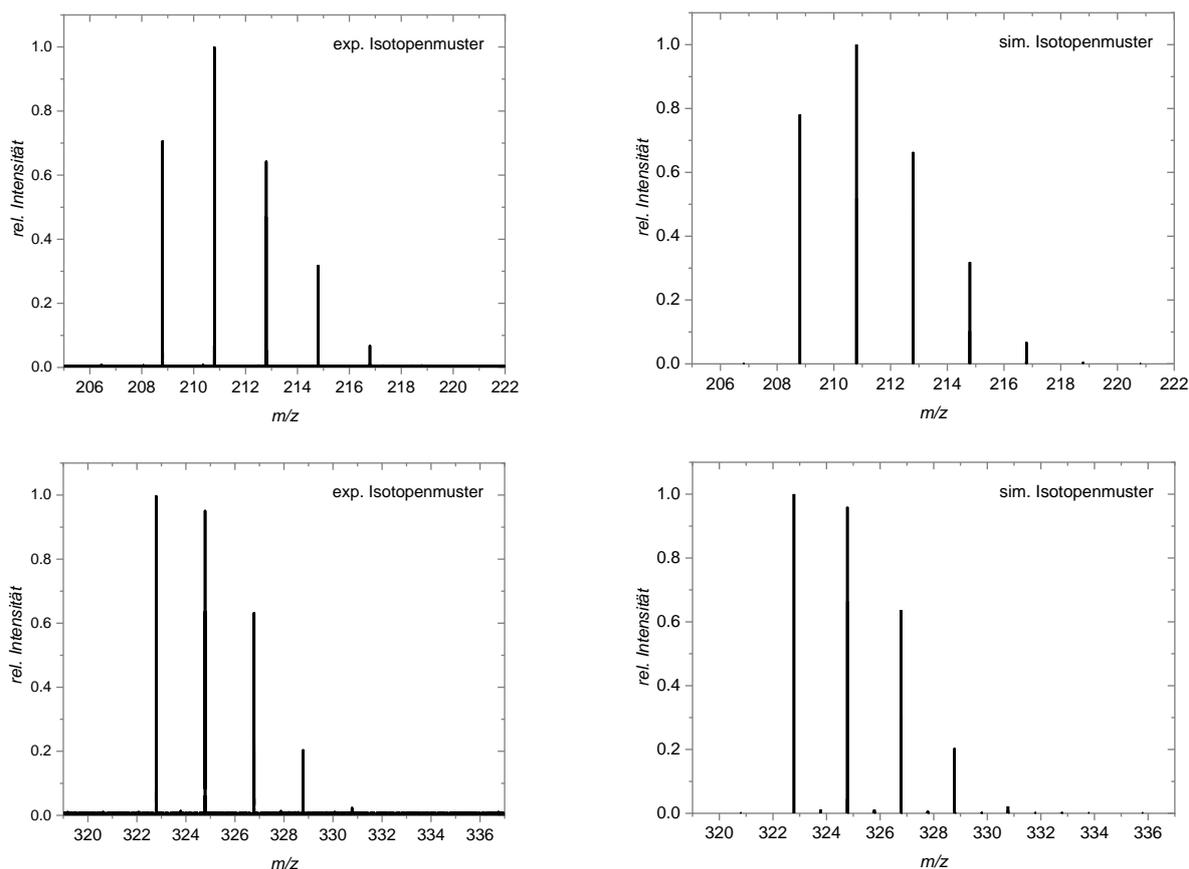


Abbildung 2.28 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) Isotopenmuster der [GaCl₄]⁻ (oben) und [GaCl₃OTf]⁻-Ionen (unten) aus einem HR-ESI-Massenspektrum von **9**[GaCl₄]₂[GaCl₃OTf]₂, welches in einer verdünnten DCM-Lösung gemessen wurde.

Einen Aufschluss über die elektronische Struktur des Tetrakations $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{4+}$ (**9**) liefern die experimentellen UV-Vis-spektroskopischen Daten, sowie die vergleichenden zeitabhängigen Dichtefunktionalrechnungen (TD-DFT, B3LYP-D3/def2-TZVPP), welche eine sehr gute Übereinstimmung zeigen (siehe Abbildung 2.29, links). Im Feststoff-UV-Vis-Spektrum von **9**[AlCl₄]₂[AlCl₃OTf]₂ in einer KBr-Matrix treten mit $\lambda = 476, 375$ und 230 nm drei Banden auf, die mithilfe der TD-DFT-Rechnungen der ersten 20 elektronischen Anregungen mit den elektronischen Übergängen bei $\lambda = 477, 370$ und 232 nm bestätigt werden. Die elektronische Anregung bei $\lambda = 477$ nm entspricht hierbei dem HOMO→LUMO-Übergang (siehe Abbildung 2.29, rechts) und ist somit jenem des Radikaltrikations $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^{3+}$ (**8**) gegenüber blauverschoben ($\lambda = 536$ nm).^[203,204] Während das LUMO vorwiegend durch das σ -Orbital des aromatischen B₄-Gerüsts beschrieben werden kann, ist das HOMO größtenteils auf den hpp-Substituenten lokalisiert. Die restlichen Absorptionsbanden bei $\lambda = 370$ und 232 nm sind den höher energetischen Übergängen zwischen HOMO–5→LUMO und HOMO–1→LUMO bzw. HOMO–22→LUMO geschuldet.

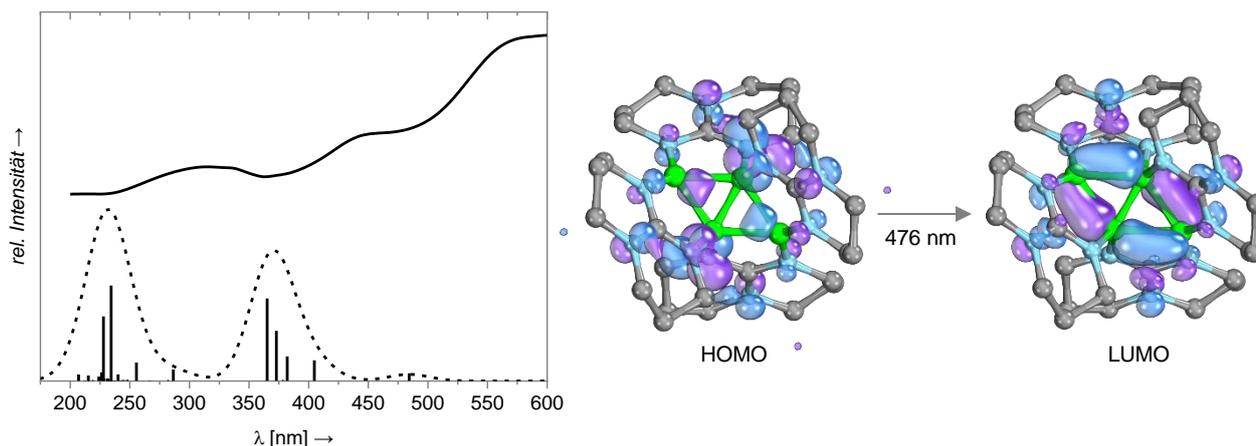


Abbildung 2.29 Vergleich des Absorptionsspektrums (diffuse Reflexion) von $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ in einer KBr-Matrix (oben) (—) mit den mittels TD-DFT (B3LYP-D3/def2-TZVPP) berechneten elektronischen Übergängen (---). Rechts: Visualisierung der am HOMO→LUMO-Übergang beteiligten Orbitale (mit 50% Orbitalelektronendichte).

Die HOMO-LUMO-Lücke von **9** beträgt 3.41 eV und ist damit ca. 1.50 eV größer als der quantenchemisch berechnete Wert für das hypothetische, D_{2h} -symmetrische Tetraboran(8) B_4H_8 . Wie bereits von *Balakrishnarajan et al.* gezeigt, kann die HOMO-LUMO-Lücke und damit einhergehend die Stabilität durch die Einführung von π -Donorsubstituenten erhöht werden. Dies konnte am Beispiel des in Kapitel 1.5 erwähnten $\text{B}_4\text{F}_4(\text{BF}_2)_4$ B₄-Rings durch den Einsatz von Fluorid-Liganden realisiert werden ($E_{\text{HOMO,LUMO}} = 4.73$ eV, B3LYP-D3/def2-TZVPP). Obwohl diese von *Pardoe et al.* isolierte Verbindung über dieselbe Gerüstelektronenzahl wie **9** verfügt (4 GE), neutral geladen ist und zudem eine größere HOMO-LUMO-Lücke aufweist, zersetzt sie sich dennoch bereits bei 0 °C.^[165,166] Im Unterschied zu **8** $[\text{AlCl}_4]_3$ weisen beide Salze von **9** eine schwache Fluoreszenz auf (siehe Abbildung 2.30). Das Maximum der Fluoreszenzemission (für $\lambda_{\text{anr}} = 476$ nm) liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 580$ nm und entspricht dem beobachteten gelb-orangen Licht.

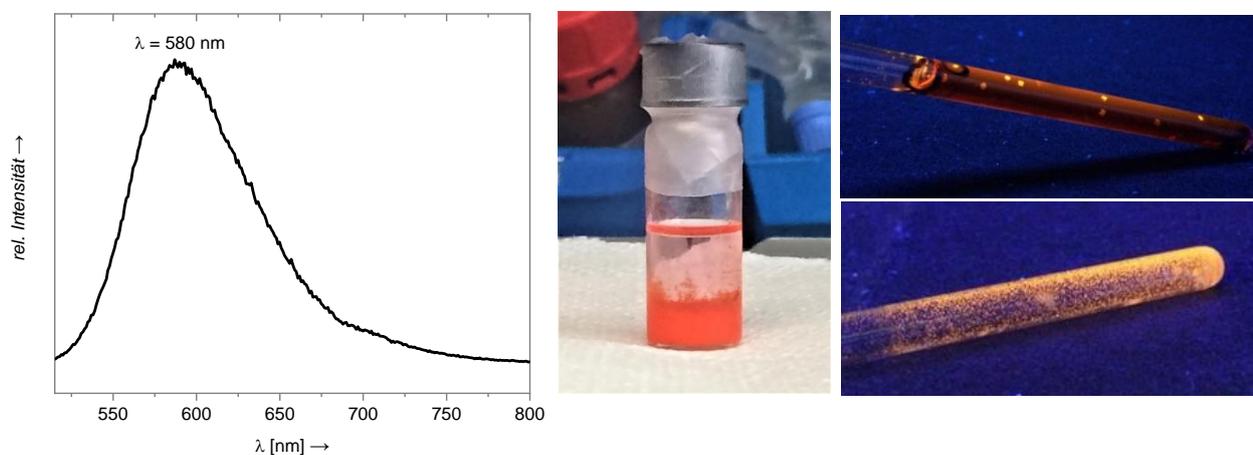
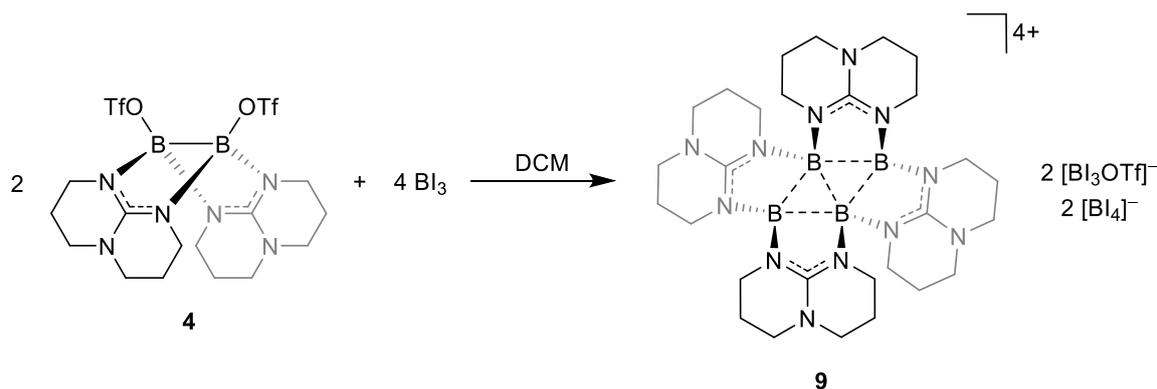


Abbildung 2.30 Links: Festkörper-Fluoreszenzspektrum von $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{anr}} = 476$ nm. Rechts: Fotos des präzipitierten $9[\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$ und des kristallinen $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ unter UV-Licht.

Die außergewöhnliche Fluoreszenz warf die Frage nach ihrem Ursprung auf. Bereits seit fast 100 Jahren sind Nachweisreaktionen bekannt, welche auf die fluoreszierenden Eigenschaften der Aluminium- und Galium-Komplexe zurückgreifen. Hierzu zählen beispielsweise die Umsetzungen mit Rhodamin B oder Morin.^[210,211] Somit könnte sich die Fluoreszenz einerseits mit der Anwesenheit von $[\text{AlCl}_4]^-$ - und $[\text{AlCl}_3\text{OTf}]^-$ - bzw. $[\text{GaCl}_4]^-$ - und $[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$ -Ionen erklären lassen. Andererseits finden sich in der Literatur einige Beispiele für fluoreszierende Borverbindungen, wie z. B. Borcluster oder Triarylborane, sodass die mögliche Fluoreszenz des starren Tetrakations **9** nicht von vornherein ausgeschlossen werden sollte.^[212,213] Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, wurde das Ditriflatodiboran **4** analog zu den Reaktionen mit AlCl_3 und GaCl_3 mit der starken Lewis-Säure BI_3 umgesetzt (siehe Schema 2.22). Sollte sich das Reaktionsprodukt als $\mathbf{9}[\text{BI}_4]_2[\text{BI}_3\text{OTf}]_2$ erweisen und keine Fluoreszenz zeigen, so ist von einem Einfluss der Gallat- und Aluminat-Ionen auszugehen.



Schema 2.22 Synthese des Tetraboran(4)-Tetrakations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) durch Umsetzung des Ditriflatodiborans $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) mit der Lewis-Säure BI_3 .

Direkt nach der Zugabe der Lewis-Säure konnte die Bildung großer Mengen eines flockigen, gelben und luftempfindlichen Niederschlags beobachtet werden. Nach mehrmaligem Waschen mit Dichlormethan und Trocknen im Vakuum wurde die erhaltene, in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Substanz einer Elementaranalyse unterzogen. Die gefundene Zusammensetzung (C: 12.47%, H: 1.91% und N: 5.98%) weicht maximal um 0.81% von den für $\mathbf{9}[\text{BI}_4]_2[\text{BI}_3\text{OTf}]_2$ theoretisch berechneten Werten ab (C: 13.28, H: 1.78, N: 6.19). Es kann daher angenommen werden, dass die erwünschte Verbindung in guter Reinheit synthetisiert wurde. Wird der Feststoff anschließend unter UV-Licht gehalten, so kann allerdings keine Fluoreszenz festgestellt werden. Es ist daher von einem Einfluss der Gallat- und Aluminat-Ionen als Ursache der beobachteten Lumineszenz auszugehen.

Die soeben vorgestellte Synthese des tetrakationischen Tetraborans $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) führte letztendlich zu der Überlegung, ob es noch weitere, für die Triflat-Abstraktion und Bildung von **9** geeignete Lewis-Säuren gibt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden darüber hinaus AlBr_3 , $\text{Al}[\text{OTf}]_3$, InCl_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ getestet. Während die schwach Lewis-aciden Salze InCl_3 und $\text{Al}[\text{OTf}]_3$ zu keiner beobachtbaren Reaktion führten, konnte im Fall von AlBr_3 analog zur Umsetzung mit AlCl_3 die Fällung eines orangen, gelb fluoreszierenden Feststoffs, $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{AlBr}_4]_2[\text{AlBr}_3\text{OTf}]_2$ (**9**), festgestellt werden. Im Unterschied hierzu wurde bei der entsprechenden Umsetzung mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nach der Zugabe der Lewis-Säure eine klare farblose Lösung erhalten, welche eine langsame, über Tage andauernde Farbänderung nach rot zeigte. Daraus schlussfolgernd reicht die Lewis-Acidität von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht aus, um die selektive Bildung von **9** zu ermöglichen. Die nachweisliche Entstehung des Radikaltrikations **8** $[\text{AlBr}_4]_3$ deutet zwar auf eine erfolgreiche Triflat-Abstraktion hin, eine Dimerisierung der $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Kationen zu $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ konnte aber dennoch nicht reduktionsfrei stattfinden (siehe Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Gegenüberstellung der experimentell untersuchten Lewis-Säuren in Bezug auf die Bildung des Tetraboran(4)-Tetrakations **9**. Alle Experimente wurden nach der beschriebenen Standardprozedur bei Raumtemperatur in DCM durchgeführt.

Lewis-Säure	Reaktion	Isoliertes Kation	Anmerkungen
BI_3	ja	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (9)	Gelber Feststoff, äußerst luftempfindlich
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	ja	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ (8)	Langsame, endotherme Reaktion
AlCl_3	ja	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (9)	Oranger amorpher Feststoff, Fluoreszenz
AlBr_3	ja	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (9)	Oranger amorpher Feststoff, Fluoreszenz
$\text{Al}[\text{OTf}]_3$	nein	—	—
GaCl_3	ja	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (9)	Oranger kristalliner Feststoff, Fluoreszenz
InCl_3	nein	—	—

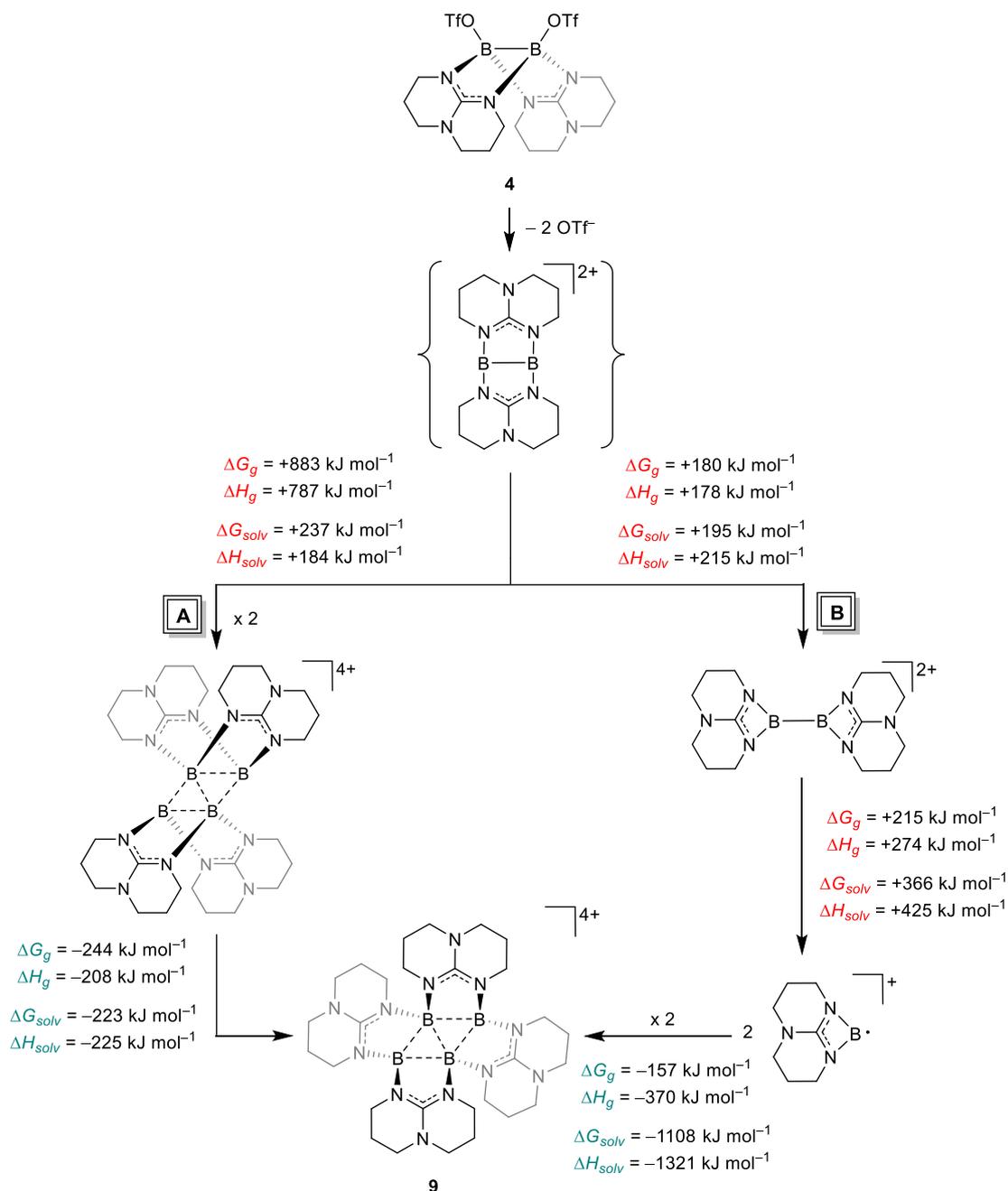
Ein möglicher Grund hierfür dürfte kinetischer Natur sein. Während sehr starke Lewis-Säuren eine Triflat-Abstraktion von allen $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ -Molekülen gleichzeitig ermöglichen und somit keine freien $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ -Teilchen mehr im Reaktionsgemisch vorliegen, findet die Bildung des $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Intermediats unter Verwendung schwächerer Lewis-Säuren nur stufenweise und deutlich langsamer. Es ist daher vorstellbar, dass das erwünschte Dimer $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ zwar bei der Reaktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ teilweise gebildet, jedoch sofort von dem noch in Lösung vorhandenen elektronenreichen Edukt **4** zu

$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ reduziert wird. Diese Theorie der notwendigen „schnellen Abstraktion“ wird zusätzlich durch die bereits beschriebenen Umsetzungen des Dichlorodiborans **2** mit den Lewis-Säuren MCl_3 ($M = Al, Ga$) unterstützt. Wurde das Chlorid-Abstraktionsmittel im großen Überschuss von fünf Äquivalenten eingesetzt, so konnten neben dem Radikaltrikation vereinzelt orange und außergewöhnlich luftempfindliche Kristalle isoliert werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität war es zu diesem Zeitpunkt nicht möglich, das Produkt röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass es sich bei diesem um eine $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ -Spezies handelte.

Wenn auch die Aufklärung des exakten Bildungswegs des Tetraboran(4)-Tetrakations **9** aufgrund des offensichtlich komplexen Reaktionsverlaufs nur bedingt möglich ist, sollen an dieser Stelle unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Untersuchungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) dennoch Überlegungen zum Mechanismus angestellt werden. Die Bildung von **9** lässt sich formal als ein dreistufiger Prozess beschreiben und ist zusammen mit den Ergebnissen der DFT-Untersuchungen in Schema 2.23 skizziert.

Die Eliminierung der schwach gebundenen Triflat-Substituenten von **4** sollte den einleitenden Schritt zur Bildung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) darstellen. Das hierbei intermediär entstehende planare dikationische sp^2 - sp^2 -hybridisierte Diboran $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ wird an dieser Stelle zwar theoretisch postuliert, dessen tatsächliche Bildung konnte jedoch im Rahmen späterer Abfangversuche mit organischen σ -Donoren bestätigt werden (siehe Kapitel 2.3.1). Das Diboryl-Dikation $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ repräsentiert das Schlüsselteilchen, von dem nun zwei mögliche Reaktionswege **A** oder **B** führen.

Gemäß Reaktionsweg **A** kommt es im zweiten Schritt zur Dimerisierung zweier $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Einheiten sowie einer anschließenden Umlagerung der hpp-Brückenliganden. Der Umverteilungsschritt sollte zwar den Rechnungen zufolge exotherm und endergonisch verlaufen ($\Delta H_g = -208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_g = -244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), doch die vorangehende Dimerisierung weist mit $\Delta H_g = +787 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G_g = +883 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine äußerst ungünstige Thermodynamik auf. Dies könnte sicherlich durch die hohe Gitterenergie des Tetrakations kompensiert werden, dafür müsste jedoch der hpp-Umverteilungsschritt im Festkörper stattfinden. Da eine derartige Dynamik im Kristallgitter sehr unwahrscheinlich ist, soll Weg **A** ausgeschlossen werden.

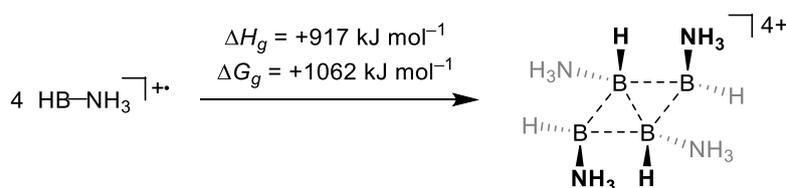


Schema 2.23 Quantenchemisch berechnete thermodynamische Daten (B3LYP-D3/def2-TZVPP) für zwei mögliche Reaktionswege in der Gasphase und in DCM-Lösung (Single-Point-Rechnung, COSMO, $\epsilon_r = 8.93$) bei $T = 273 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ atm}$. Die Gasphasenwerte sind mit Index *g* und für die Lösung mit *solv* gekennzeichnet.

Im Unterschied zum Reaktionsweg **A** verläuft die Umverteilung der hpp-Einheiten im Reaktionsweg **B** bereits im zweiten Schritt. Die Isomerisierung von der energetisch günstigeren Form mit zwei verbrückenden hpp-Liganden zum energetisch ungünstigeren Isomer mit zwei terminalen hpp-Einheiten sollte den Rechnungen zufolge endotherm und endergonisch ablaufen ($\Delta H_g = +178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_g = +180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die darauffolgende Dimerisierung von zwei Teilchen dieses Isomers ist zwar endotherm und endergonisch in

der Gasphase ($\Delta H_g = +178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $[[2 \times 274 - 370] \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$, $\Delta G_g = +273 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), aber exotherm und exergonisch unter Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts von Dichlormethan ($\Delta H_{\text{solv}} = -471 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{solv}} = -376 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Hieraus lässt sich ableiten, dass die Isomerisierung entweder vor oder gleichzeitig mit der Dimerisierung stattfindet.

Die Bildung des B_4 -Rings im Reaktionsweg **B** ist theoretisch genauso durch Tetramerisierung des Monoradikals $[B(\text{hpp})]^{+\cdot}$ möglich. Dieses könnte infolge einer homolytischen B–B-Bindungsspaltung entstehen, welche den Rechnungen entsprechend sowohl exotherm als auch exergonisch erfolgen sollte ($\Delta H_g = -370 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_g = -157 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Unter Berücksichtigung des Lösungsmittelleffekts ergeben sich für diesen Schritt sogar noch günstigere thermodynamische Daten mit Werten von $\Delta H_{\text{solv}} = -1321 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G_{\text{solv}} = -1108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eingedenk der *Coulomb*-Abstoßung zwischen den formal positiv geladenen Boratomen sind die Werte dieser Parameter besonders günstig und heben die Delokalisierung der positiven Ladung über die Guanidinat-Substituenten hervor. Die Besonderheit der hpp-Brückenliganden wird besonders deutlich, wenn diese jeweils gegen das Substituentenpaar (H, NH_3) ausgetauscht werden. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP) sagen voraus, dass die analoge Tetramerisierung von $[\text{HB}(\text{NH}_3)]^{+\cdot}$ zu $[\text{H}_4\text{B}_4(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ (siehe Schema 2.24) mit $\Delta H_g = +917 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G_g = +1062 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stark endotherm und endergonisch verlaufen sollte.



Schema 2.24 Quantenchemisch untersuchte Tetramerisierung des hypothetischen $[\text{HB}(\text{NH}_3)]^{+\cdot}$ -Ions zur Modellverbindung $[\text{H}_4\text{B}_4(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ (B3LYP-D3/def2-TZVPP). Die besonders ungünstigen thermodynamischen Daten unterstreichen die erhebliche Rolle der hpp-Liganden.

Die gesamte freie Enthalpie für die Bildung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**) aus zwei $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Kationen beträgt der Theorie entsprechend $\Delta G_g = +633 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase und $\Delta G_g = +14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in Dichlormethan (B3LYP-D3/def2-TZVPP). Daraus schlussfolgernd sollte die Darstellung des Tetraborans(4) nicht spontan ablaufen, wird jedoch durch den bei der Rechnung nicht berücksichtigten hohen Beitrag der Gitterenergie ermöglicht. Dieser sorgt ebenso für eine außergewöhnliche Stabilität von **9** im Festkörper, wie anhand der schlechten Löslichkeit in der Praxis beobachtet werden konnte. Ein ähnliches Phänomen der enormen

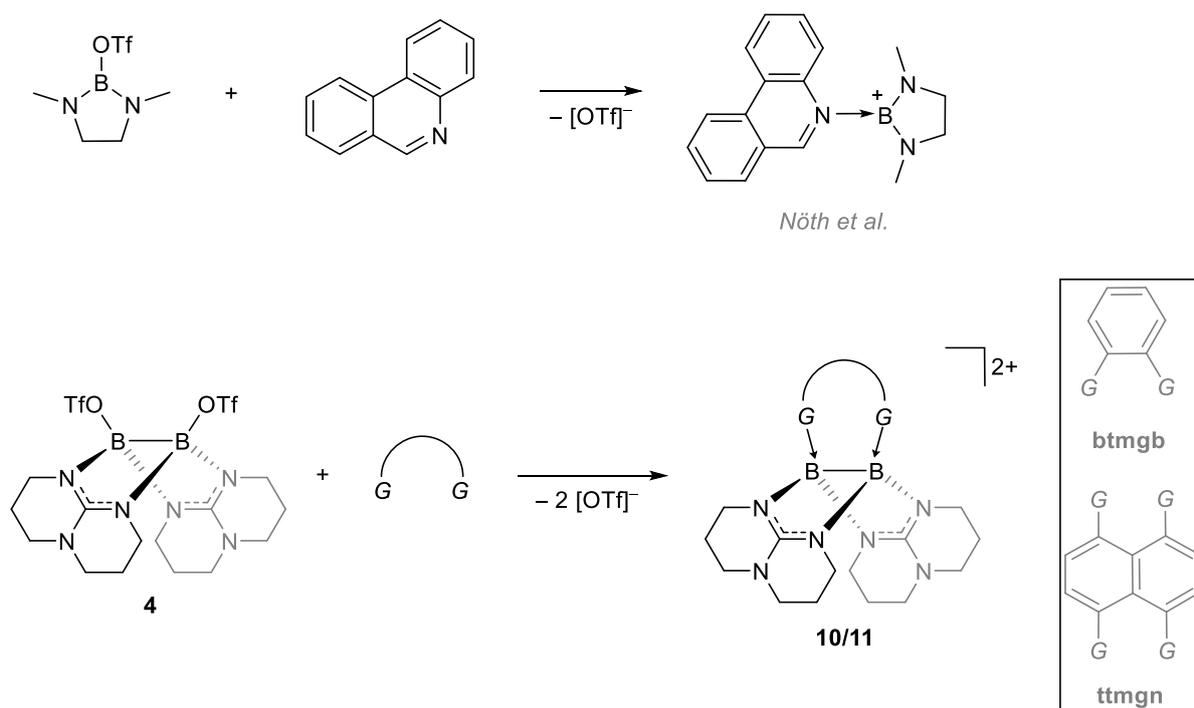
Stabilisierung durch Gitterenergie wurde bereits im vergangenen Jahr von *Gloetz et al.* untersucht. Hierbei gelang es der Arbeitsgruppe um *I. Krossing* ein tetrakationisches Tetragallan mit vier elektronenpräzisen Ga–Ga-Bindungen zu synthetisieren. Ähnlich zum hier präsentierten tetrakationischen Tetraboran konnte eine Stabilisierung der Galliumspezies nur im Festkörper erreicht werden, sodass die *Madelung*-Energie zu einem Ausgleich der *Coulomb*-Abstoßung führt.^[214,215]

Der in diesem Unterkapitel vorgestellte σ -Aromat **9** stellt eine strukturelle Rarität dar, welche formal aus der Dimerisierung zweier planaren Diboryl-Einheiten $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ hervorgeht. Dieses zunächst hypothetische Bor(II)-Kation sollte einerseits eine vom Elektronendefizit geprägte Chemie zeigen, andererseits aber auch über eine Elektronendonator-Eigenschaft gegenüber elektronenarmen Systemen verfügen. Dieses postulierte zweifache Reaktivitätsmuster, welches gewöhnlich mit katalytisch aktiven Metallkomplexen der späten Übergangsmetallreihe in Verbindung gebracht wird, sollte eine spannende und umfangreiche Folgechemie versprechen. Das nachfolgende Ziel dieser Dissertation bestand somit in der Isolierung und Reaktivitätsuntersuchung dieses als Schlüsselteilchen definierten Diboran(II)-Dikations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$.

2.3 Reaktivität des Diboran-Dikations $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$

2.3.1 $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ als Lewis-Säure

Wie bereits im vorangehenden Kapitel diskutiert, stellt das Ditriflatodiboran(4) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) eine ausgezeichnete Vorläuferverbindung für die Synthese kationischer Borane dar. Begründet durch die hohe Stabilität des Triflat-Anions lassen sich die borgebundenen OTf-Gruppen besonders leicht abstrahieren, wodurch, zunächst formal, das Diboryl-Dikation $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ gebildet wird. Die Anwesenheit zweier sp^2 - sp^2 -hybridisierter kationischer Borzentren motiviert die Stabilisierung des Lewis-aciden Teilchens durch die Bindung einer Lewis-Base über das freie p -Orbital des B^{II} -Atoms. Inspiriert von der von *Nöth et al.* beschriebenen Triflat-Abstraktion mittels des organischen σ -Donors Phenanthridin (siehe Schema 2.25), sollte das Reaktionsverhalten von **4** σ -basischen Substraten gegenüber untersucht werden.^[106]



Schema 2.25 Umsetzung des sp^2 -hybridisierten Bortriflats mit dem σ -Donor Phenanthridin nach *Nöth et al.* (oben) und eine analoge Triflat-Abspaltung mittels σ - und π -basischer GFA btmgb und ttmgn (unten).

Die Studie begann mit der Umsetzung von $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ mit den stark σ - und π -basischen Guanidino-funktionalisierten Aromaten (GFA) 1,2-Bis(N,N,N,N -tetramethylguanidino)-benzol (btmgb) und 1,4,5,8-Tetrakis(N,N,N,N -tetramethylguanidino)-naphthalin (ttmgn)

(siehe Schema 2.25). Mit einem Redoxpotential von $E_{1/2} = -0.65$ V (vs. Ferrocenium/Ferrocen in CH_2Cl_2) stellt hier insbesondere *ttmgn* einen starken Elektronendonator dar.^[216,217]

Die Umsetzung des elektronenreichen Diborans **4** wurde gemäß der von *Nöth et al.* veröffentlichten Vorschrift durchgeführt.^[106] Hierfür wurde **4** mit einem (im Fall von *btmgb*) oder einem halben (im Fall von *ttmgn*) Äquivalent der Lewis-Base in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach fünf Minuten bildete sich in der Reaktion mit *btmgb* ein farbloser Niederschlag, welcher von der überstehenden Lösung befreit und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Das Produkt **10**[OTf]₂ wurde als farbloser Feststoff in 84% isolierter Ausbeute erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus gesättigter Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **10**[OTf]₂ in Acetonitril-*d*₃ zeigt erwartungsgemäß ein einziges breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -1.17$ ppm, welches im Vergleich zum Edukt **4** ($\delta = 4.66$ ppm) deutlich ins Hochfeld verschoben ist. Im ¹H-NMR-Spektrum ist die Bildung des GFA-Addukts **10** anhand aromatischer Kernspinresonanzen bei $\delta = 6.87$ (dd) und 6.28 ppm (dd) gut erkennbar. Die Methylengruppen der *hpp*-Einheiten lassen sich den Signalen bei $\delta = 3.22$ bis 3.03 ppm und bei $\delta = 1.88$ bis 1.82 ppm zuordnen. Bedingt durch die Koordination des *btmgb* wird die freie Rotation der Guanidinogruppen in Lösung eingeschränkt. Die ¹H-Kerne der stickstoffgebundenen CH₃-Gruppen sind daher nicht mehr chemisch äquivalent und erscheinen als zwei Singuletts bei $\delta = 3.09$ und 2.89 ppm. Die Anwesenheit eines einzigen scharfen ¹⁹F-NMR-Signals bei $\delta = -79.29$ ppm belegt zudem die Abspaltung der beiden Triflatreste, welche nun als freie [OTf]⁻-Ionen in Lösung vorliegen.

In HR-ESI⁺-massenspektrometrischen Untersuchungen konnten Signale mit den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen $m/z = 751.4139$ (100%, [**10**(OTf)]⁺) sowie 301.2308 (36%, [**10**]²⁺) gefunden werden. Der Basispeak entspricht dem Isotopenmuster der gewünschten Verbindung **10**[OTf]₂ abzüglich eines Triflat-Ions und ist zusammen mit dem simulierten Isotopenmuster in Abbildung 2.31 gezeigt.

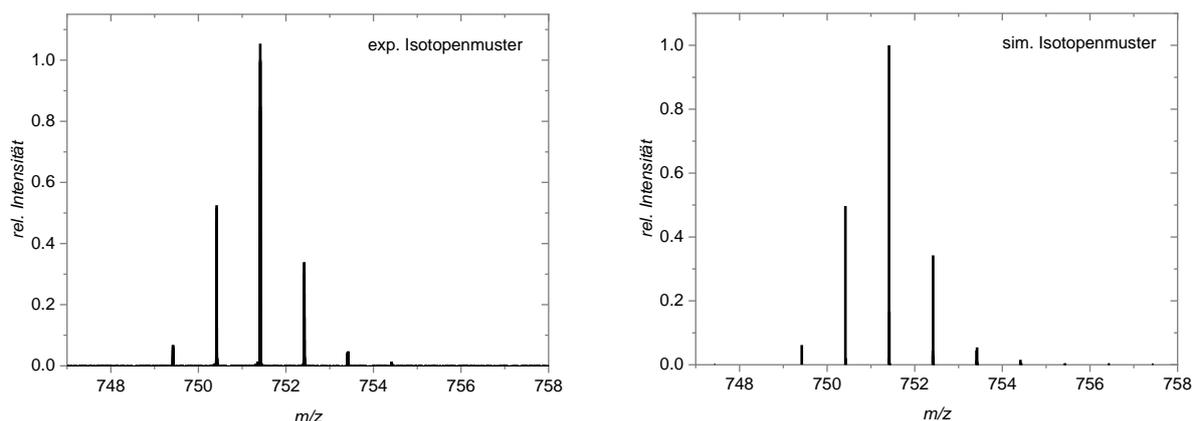


Abbildung 2.31 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster von $[10(\text{OTf})]^+$ aus einem HR-ESI+-Massenspektrum von $10[\text{OTf}]_2$, welches in einer verdünnten MeCN-Lösung gemessen wurde.

Die vollständige Charakterisierung der Verbindung gelang mittels Elementaranalyse und Röntgenstrukturaufklärung (siehe Abbildung 2.32). Aufgrund der signifikanten Delokalisierung der positiven Ladung über die Guanidinogruppen verlängern sich die Iminbindungen von 1.291(3) und 1.301(3) Å in freiem btmgb zu 1.3752(3) und 1.3842(5) Å in 10 .^[218] Darüber hinaus ist die B–B-Bindungslänge mit 1.7050(5) Å ähnlich dem Bindungsabstand in $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (1.708(4) Å).

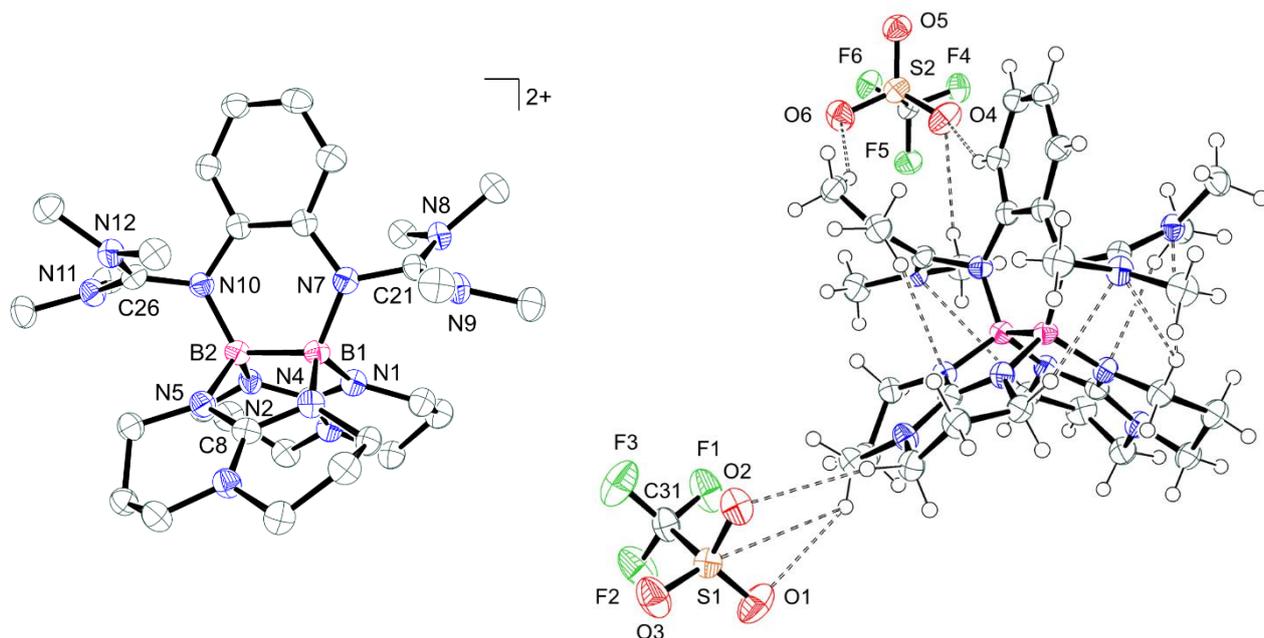


Abbildung 2.32 Festkörperstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{btmgb})][\text{OTf}]_2$ ($10[\text{OTf}]_2$). Gezeigt ist das Dikation 10 (links) und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen in der Einheitszelle (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und Gegenionen sind in der linken Struktur zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.7050(5), B1–N7 1.5798(4), B2–N10 1.5667(5), B1–N1 1.5687(7), B1–N4 1.5489(4), B2–N2 1.5588(5), B2–N5 1.5630(4), N7–C21 1.3752(3), N10–C26 1.3842(5), N8–C21 1.3434(4), N12–C26 1.3315(5), N1–B1–N4 111.419(12), N10–B2–B1–N7 –6.357(44).

Begründet durch die starke Elektronendonator-Eigenschaft von ttmgn ist es sogar möglich, zwei $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Einheiten zu binden und auf diesem Wege die erste ionische Verbindung mit vier B^{II}-Zentren, $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4(\text{ttmgn})][\text{OTf}]_4$ bzw. **11** $[\text{OTf}]_4$, in 27% isolierter Ausbeute herzustellen (siehe Abbildung 2.33).

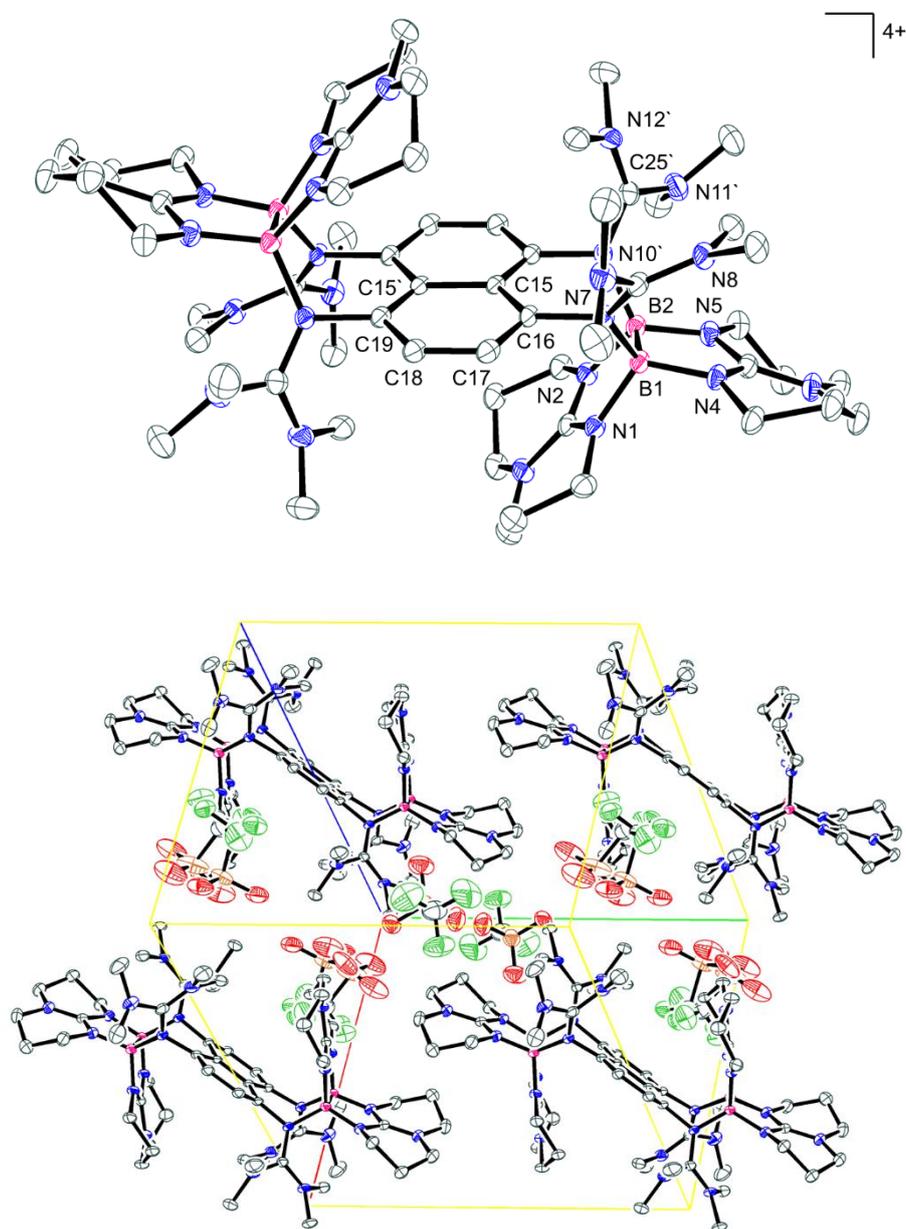


Abbildung 2.33 Molekülstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4(\text{ttmgn})][\text{OTf}]_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**11** $[\text{OTf}]_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) im Kristall. Gezeigt ist das Tetrakation **11** (oben) und die gesamte Einheitszelle (unten). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, ebenso wie das cokrystallisierende Lösungsmittel und die Gegenionen im oberen Strukturbild. Begründet durch das vorhandene Inversionszentrum wird nur die Hälfte der Atome mit dem jeweiligen Element und Nummer gekennzeichnet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.692(4), B1–N7 1.567(3), B2–N10' 1.601(3), B1–N1 1.556(3), B1–N4 1.520(3), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.543(4), N11'–C25' 1.359(4), N12'–C25' 1.348(4), N7–C16 1.454(3), C16–C17 1.363(4), C17–C18 1.376(4), C18–C19 1.374(4), C19–C15' 1.436(4), C15–C15' 1.477(5), C17–C16–C15–C15' 5.5(4).

Abweichend von der Umsetzung mit *btmgb* fiel das Produkt nicht direkt aus dem Reaktionsgemisch aus, sondern wurde aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung bei 4 °C kristallisiert. Die entstandenen gelben Plättchen von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_4 \cdot 6 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ waren jedoch wegen der Fehlordnung des kokristallisierenden Lösungsmittels nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Messbare Kristalle konnten in diesem Fall durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_4$ bei -35 °C erhalten werden. Ähnlich der Festkörperstruktur von $\mathbf{10}[\text{OTf}]_2$ sind die B–B-Bindungen in $\mathbf{11}$ mit 1.6917(1) Å nur geringfügig kürzer als in $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**, 1.708(4) Å), wie erwartet durch die signifikante Delokalisierung der positiven Ladung über den *ttmgn*-Liganden.

Die ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung in Acetonitril- d_3 zeigen ein breites Singulett bei $\delta = 1.66$ ppm, welches im Vergleich zum *btmgb*-Addukt ($\delta = -1.17$ ppm) leicht tieffeldverschoben ist (siehe Abbildung 2.34). Im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der verbrückenden *hpp*-Einheiten bei $\delta = 3.39$ bis 2.94 ppm und $\delta = 1.92$ bis 1.62 ppm. Zusätzlich sind noch vier aromatische Protonen des Liganden mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.31$ bis 7.11 ppm sichtbar, sowie die chemisch äquivalenten ^1H -Kerne der diesmal frei rotierbaren CH_3 -Gruppen des Guanidins ($\delta = 2.80$ ppm).

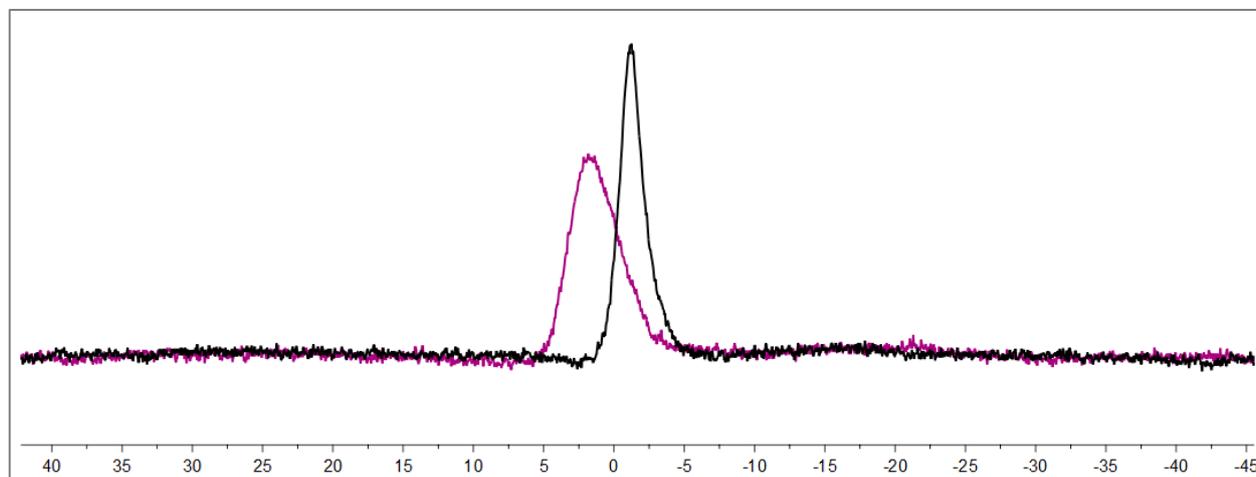


Abbildung 2.34 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$, δ in ppm) von $\mathbf{10}[\text{OTf}]_2$ in Schwarz und darüber liegend von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_4$ in Violett.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR sind erwartungsgemäß zwei *hpp*-Signalsätze zu finden, wobei der ^{13}C -Peak des quartären *hpp*-Kohlenstoffs aufgrund einer starken Signalverbreiterung nicht sichtbar ist. Die aromatischen *ttmgn*-Resonanzen treten bei $\delta = 140.4$, 125.8 sowie 123.7 ppm auf. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist erneut nur ein Signal des freien Triflats bei $\delta = -79.24$ ppm auszumachen.

Das HR-ESI⁺-Massenspektrum der Verbindung zeigt das Signal des Tetrakations **11** bei $m/z = 294.2232$ ($m/z_{\text{ber}} = 294.2234$). Die vollständige Charakterisierung von **11**[OTf]₄ erfolgte zusätzlich mittels Elementaranalyse, welche die Anwesenheit von Dichlormethan im Kristallgitter bestätigte. Nach längerem Trocknen des fein pulverisierten Produkts im Vakuum ließ sich dieses jedoch vollständig entfernen.

Einem systematischen Ansatz entsprechend wurde die π -Akzeptorstärke des organischen Reaktionspartners sukzessive gesteigert und die Reaktion des Triflats [(TfO)B(μ -hpp)]₂ (**4**) mit den *N*-Heteroaromaten Pyridin (py), Phenanthridin (phend), 2,2'-Bipyridin (2,2'-bpy) sowie seinen Derivaten Phenanthrolin (phen) und Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolin (pzp) untersucht. Abbildung 2.35 zeigt die Lewis-Strukturen der untersuchten *N*-Heterozyklen.

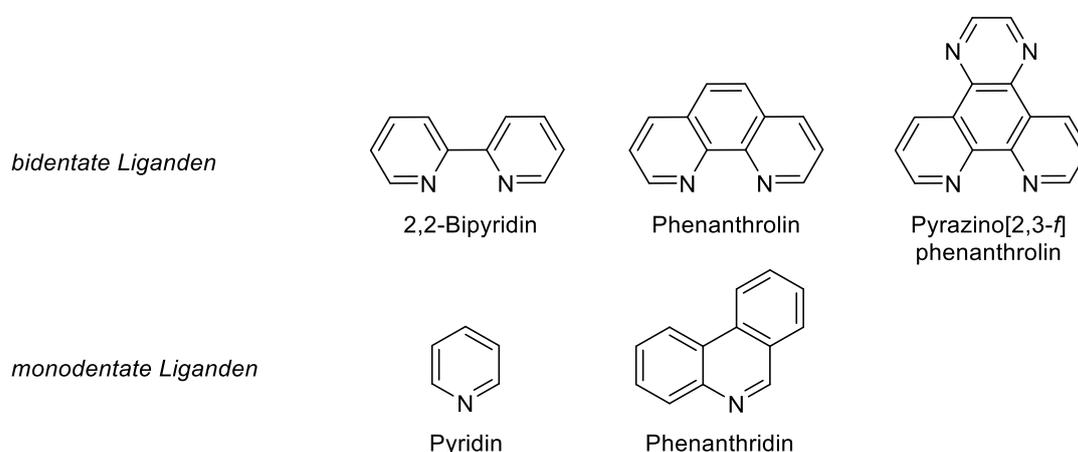
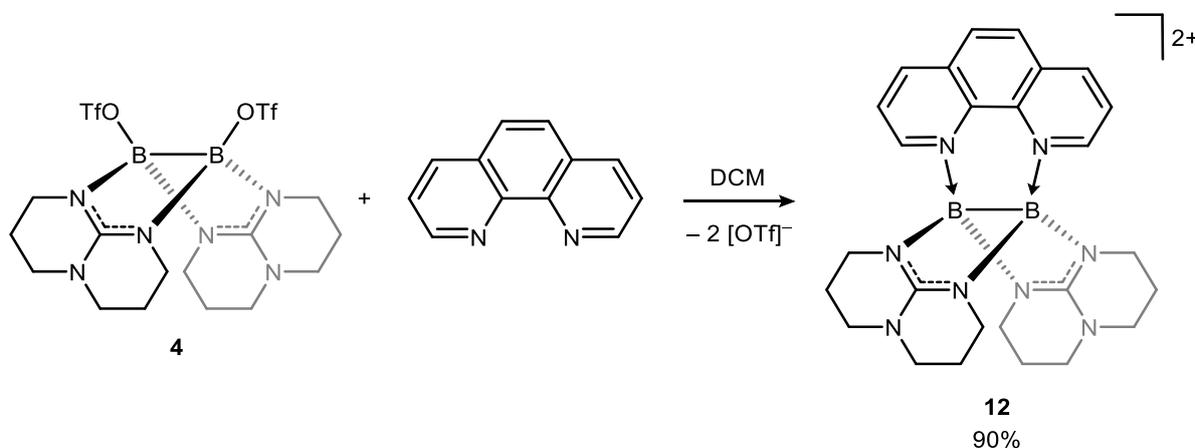


Abbildung 2.35 Lewis-Strukturen der *N*-heterozyklischen Liganden, welche mit [(TfO)B(μ -hpp)]₂ (**4**) zur Reaktion gebracht wurden.

Die Ansätze wurden analog den zuvor beschriebenen Experimenten mit GFA in Dichlormethan und bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine versuchte Umsetzung in Acetonitril führte stets zur Zersetzung der Ausgangsverbindung **4**. Die im Folgenden diskutierten Reaktionen wurden im Fall der bidentaten Liganden in einem äquimolaren Verhältnis zwischen **4** und dem jeweiligen σ -Donor durchgeführt. Lag ein monodentater Substituent (Pyridin oder Phenanthridin) vor, so wurde die doppelte Menge des Liganden eingesetzt.

Bei der Umsetzung von [(TfO)B(μ -hpp)]₂ mit Phenanthrolin bildet sich bereits nach fünf Minuten ein hellgelber Niederschlag, der unter vermindertem Druck getrocknet und mehrfach mit Dichlormethan gewaschen wurde. Das Lewis-Säure-Base-Addukt [{B(μ -hpp)]₂(phen)][OTf]₂, **12**[OTf]₂, konnte als gelber Feststoff in 90% Ausbeute isoliert

werden (siehe Schema 2.26). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von **12**[OTf]₂ bei Raumtemperatur erhalten.



Schema 2.26 Darstellung des Lewis-Säure-Base-Addukts $\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{phen})\}[\text{OTf}]_2$, **12**[OTf]₂, durch Umsetzung des Ditriflatodiborans **4** mit Phenanthrolin, stellvertretend für die Gruppe der *N*-heterozyklischen bidentaten Liganden.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum in Acetonitril-*d*₃ zeigt ein Singulett bei $\delta = 0.02$ ppm, welches im Vergleich zum Signal des Edukts ($\delta = 4.66$ ppm) hochfeldverschoben ist. Im ¹H-NMR-Spektrum können vier Signale im aromatischen Bereich bei $\delta = 9.42$ (dd), 9.15 (dd), 8.42 (s) sowie 8.35 ppm (dd) ausgemacht und damit die erfolgreiche Addition des Phenanthrolins bestätigt werden.

Das Basissignal im HR-ESI⁺-Spektrum liegt bei $m/z = 627.2448$ und entspricht dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis des Produkts abzüglich eines Triflats ($m/z_{\text{ber}} = 627.2456$). Das Dikation **12** wird hingegen bei $m/z = 239.1462$ (33%) detektiert ($m/z_{\text{ber}} = 239.1468$).

Die mittels Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 2.36) gefundene B–B-Bindungslänge von 1.663(4) Å ist deutlich kürzer als in den Verbindungen **4**, **10**[OTf]₂ oder **11**[OTf]₄, was der Änderung der σ -Donorfähigkeit von Phenanthrolin als Ligand geschuldet sein könnte.

Ähnlich der Reaktion mit Phenanthrolin verhielt sich der Ansatz mit dem strukturell verwandten Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolin (pzp). Bereits nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten setzte die Bildung eines gelb-orangen Niederschlags ein, welcher als das analoge Lewis-Säure-Base-Addukt $\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pzp})\}[\text{OTf}]_2$, **13**[OTf]₂, identifiziert und in 49% Ausbeute isoliert wurde.

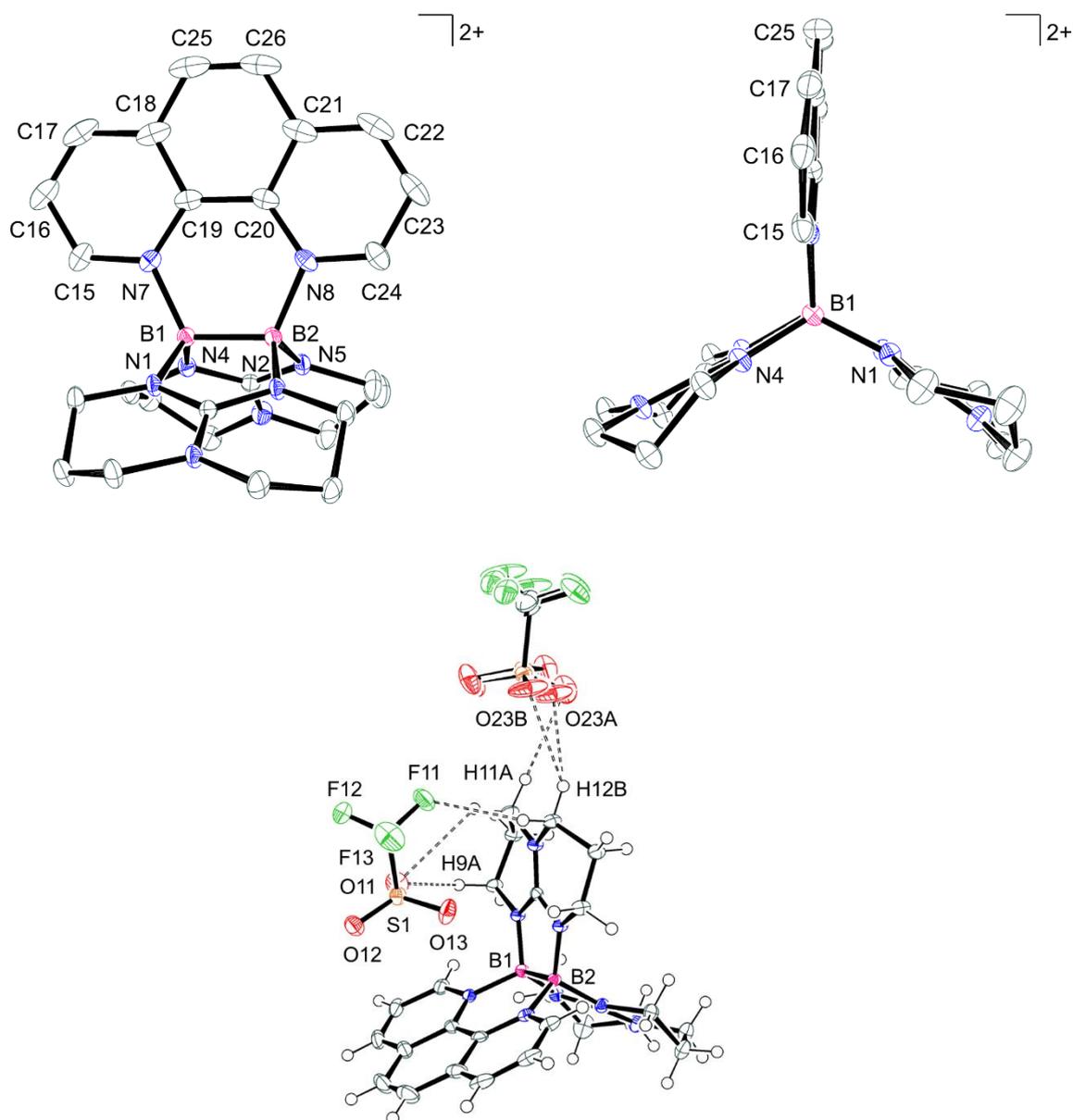


Abbildung 2.36 Festkörperstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})_2(\text{phen})\}][\text{OTf}]_2$ (**12** $[\text{OTf}]_2$). Gezeigt ist das Kation **12** (oben) und die gesamte asymmetrische Einheit mit den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen (unten). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in den oberen Strukturbildern nicht dargestellt und die anisotropen Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.663(4), B1–N1 1.542(4), B1–N4 1.529(4), B1–N7 1.591(4), B2–N2 1.547(4), B2–N5 1.526(4), B2–N8 1.594(4), C19–C20 1.463(4), N1–B1–N4 117.2(2), N7–B1–B2–N8 2.4(3).

Trotz der Erweiterung des Phenanthrolin- π -Systems um einen *N*-heterozyklischen Aromaten und der damit verbundenen energetischen Absenkung der π^* -Orbitale des Liganden, konnte kein Elektronentransfer zwischen der Diboryl-Einheit und pzp festgestellt werden.^[219]

13 $[\text{OTf}]_2$ weist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -0.08$ ppm auf und unterscheidet sich damit kaum vom Phenanthrolin-Addukt **12** $[\text{OTf}]_2$ ($\delta = 0.02$ ppm, beide Spektren in Acetonitril- d_3). Neben stark ausgeprägter NMR- und IR-

spektroskopischer Ähnlichkeiten gleichen sich **12**[OTf]₂ und **13**[OTf]₂ in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Beide Verbindungen wurden in Form gelber bis gelboranger, luftstabiler und reaktionsträger Feststoffe isoliert. Das HR-ESI⁺-Massenspektrum von **13**[OTf]₂ besitzt als Basispeak ein Signal mit dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/z = 679.2510$. Dieses entspricht dem Molekül-Ion abzüglich eines Triflats ($[\mathbf{13}(\text{OTf})]^+$, $m/z_{\text{ber}} = 679.2518$), sodass beide Salze in massenspektrometrischen Experimenten auf dieselbe Art und Weise fragmentieren. Ein Vergleich zwischen dem experimentellen und simulierten Isotopenmuster des Kations $[\mathbf{13}(\text{OTf})]^+$ kann der Abbildung 2.37 entnommen werden. Das Signal des Dikations **13** erscheint bei $m/z = 265.1494$ (43%) ($m/z_{\text{ber}} = 265.1499$).

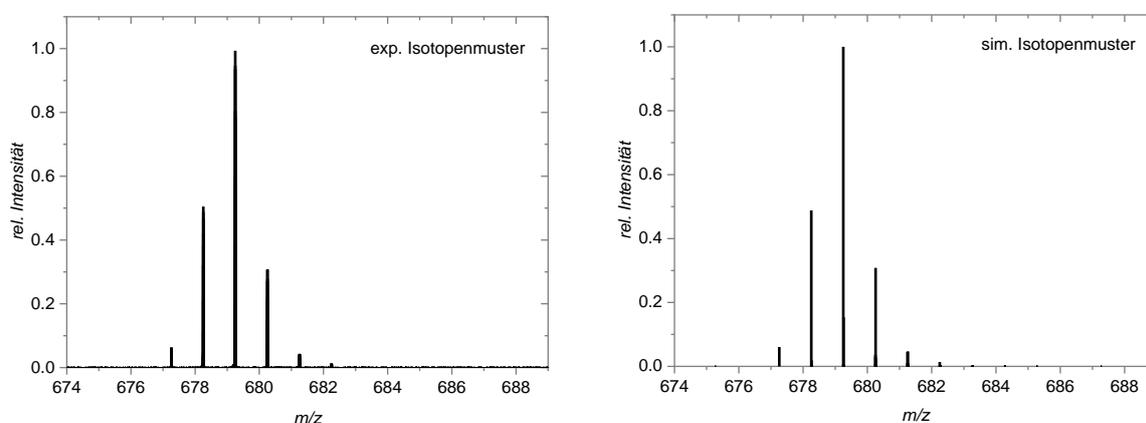


Abbildung 2.37 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster von $[\mathbf{13}(\text{OTf})]^+$ aus einem HR-ESI⁺-Massenspektrum von **13**[OTf]₂, welches in einer verdünnten MeCN-Lösung gemessen wurde.

Die Reinheit der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestätigt, die eindeutige Klärung der Struktur und Konnektivität von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(\text{pzp})\}[\text{OTf}]_2$ erfolgte mit Hilfe der Einkristalldiffraktometrie. Hierfür geeignete Kristalle wurden analog zu **12**[OTf]₂ durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von **13**[OTf]₂ gewonnen (siehe Abbildung 2.38). Mit einem B–B-Bindungsabstand von 1.663(4) Å sind die Festkörperstrukturen von **12**[OTf]₂ und **13**[OTf]₂, bis auf die zusätzliche 1,4-Diazin-Einheit in **13**, beinahe identisch.

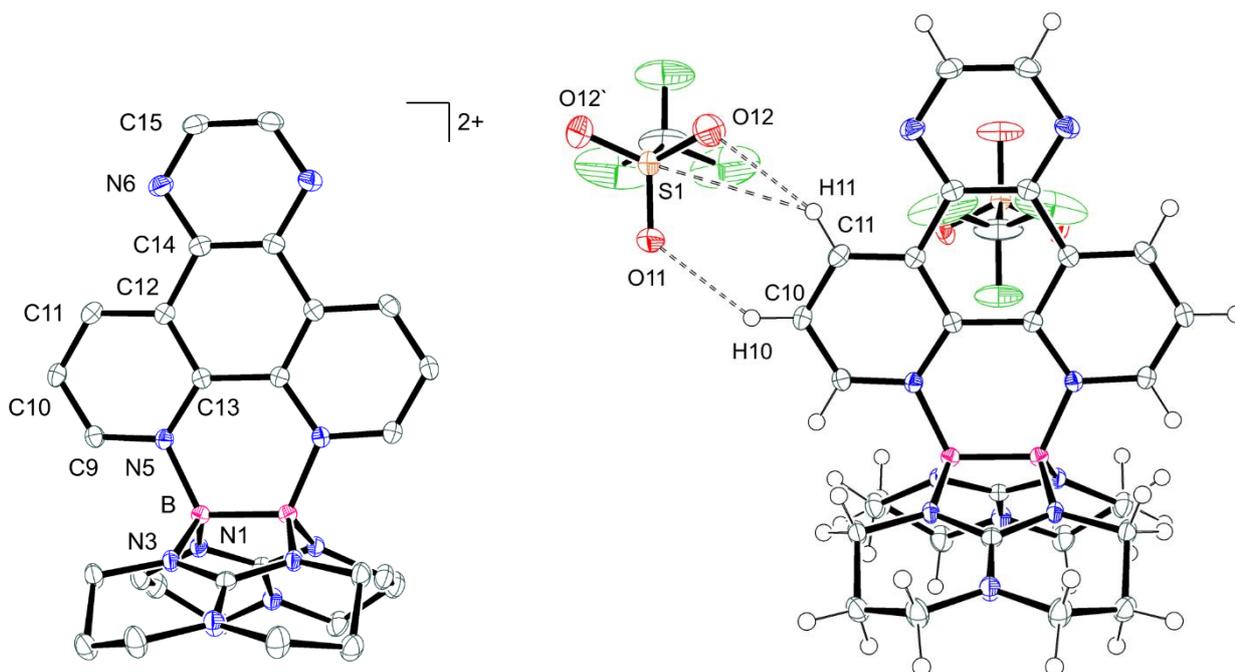


Abbildung 2.38 Festkörperstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pzp})][\text{OTf}]_2$ (**13** $[\text{OTf}]_2$). Gezeigt ist das Dikation **13** (links) und die gesamte asymmetrische Einheit mit den vorherrschenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im linken Strukturbild nicht dargestellt, Begründet durch das vorhandene Symmetrieelement $(x, 0.5-y, z)$ wird nur die Hälfte der Atome mit dem jeweiligen Element und Nummer gekennzeichnet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B–B 1.663(4), B–N5 1.595(2), B–N3 1.531(2), B–N1 1.546(2), N5–C9 1.343(2), C9–C10 1.382(2), C10–C11 1.370(3), N1–B–N3 116.68(14), C15–N6–C14–C12 179.11(16).

Die Reihe der vorgestellten Lewis-Säure-Base-Addukte wurde um die Stammverbindung 2,2'-Bipyridin (2,2'-bpy) ergänzt. In Analogie zu den Derivaten phen und pzp fiel das basenstabilisierte Diboryl-Dikation sofort als gelber Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus. Die elementaranalysenreine Verbindung $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(2,2'\text{-bpy})][\text{OTf}]_2$, **14** $[\text{OTf}]_2$, konnte durch Umkristallisation des Rohprodukts aus einem Acetonitril/Diethylether-Gemisch erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse der hierbei in 60% Ausbeute entstandenen Kristalle bestätigte die Koordination des bidentaten Liganden an beide Borzentren (siehe Abbildung 2.39). Die experimentell ermittelte Struktur weist mit einer B–B-Bindungslänge von 1.667(3) Å eine signifikant kürzere B–B-Bindung als die Ausgangsverbindung **4** auf. Dieser Bindungsabstand ist ähnlich den bereits diskutierten Lewis-Säure-Base-Addukten und sogar dreifach koordinierten Diboranen.^[220,221]

14 $[\text{OTf}]_2$ konnte zudem mittels Elementaranalyse, NMR- sowie IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung erscheint ein Singulett bei $\delta = -0.32$ ppm, welches selbst nach Heizen bei 80 °C in Acetonitril ohne Anzeichen einer Zersetzung bestehen bleibt und eine hohe thermische

Stabilität des Diboronium-Salzes nahelegt. Die Verbindung zeigt erwartungsgemäß ähnliche spektroskopische und chemische Eigenschaften wie ihre bereits beschriebenen Derivate. Das Basissignal im HR-ESI⁺-Massenspektrum liegt bei $m/z = 603.2450$ und entspricht damit dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis des $[14(\text{OTf})]^+$ -Ions ($m/z_{\text{ber}} = 603.2456$). Das Signal des Dikations **14** ist bei $m/z = 227.1462$ (11%) zu finden.

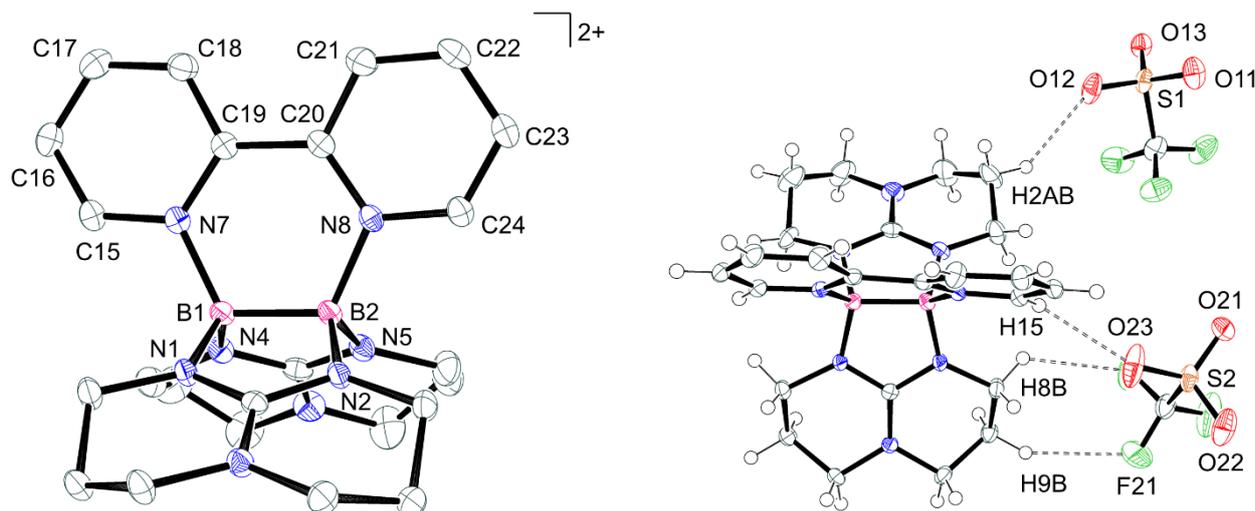
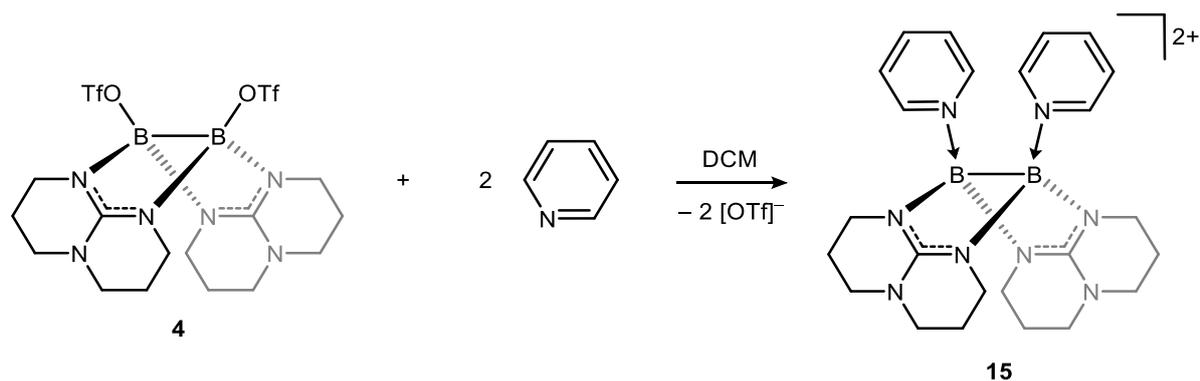


Abbildung 2.39 Festkörperstruktur von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(2,2'\text{-bpy})\}[\text{OTf}]_2$ (**14** $[\text{OTf}]_2$). Gezeigt ist das Dikation **14** (links) und die gesamte asymmetrische Einheit mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (rechts). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im linken Strukturbild nicht dargestellt. Aus demselben Grund wird nur eine der zwei fehlgeordneten hpp-Einheiten gezeigt. Die anisotropen Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.667(3), B1–N1 1.540(3), B1–N4 1.527(2), B1–N7 1.596(2), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.521(2), B2–N8 1.596(2), C19–C20 1.504(3), N1–B1–N4 116.47(16), N7–B1–B2–N8 2.4(2).

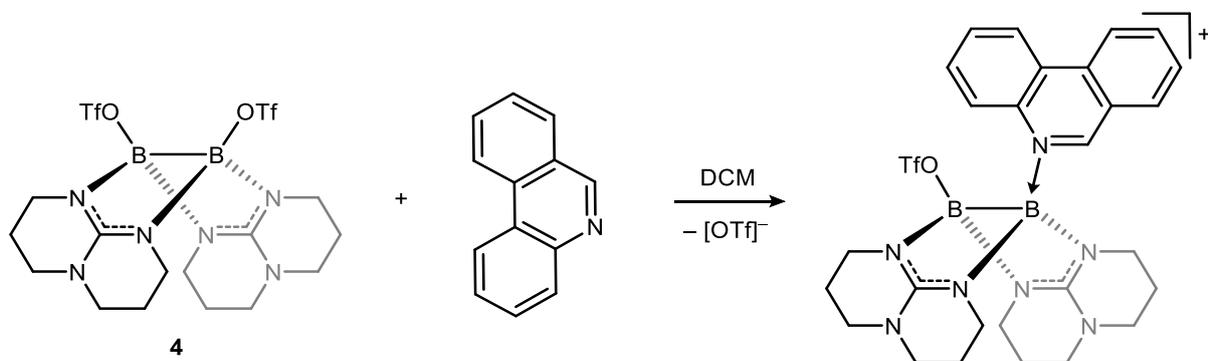
Um den Einfluss der C–C-Brücke im Ligand zu untersuchen, wurde eine analoge Reaktion mit zwei Äquivalenten Pyridin (py) im NMR-Maßstab durchgeführt (siehe Schema 2.27). Hierfür wurde das Diboran **4** in Dichlormethan gelöst und die Lewis-Base unter langsamer Gelbfärbung des Reaktionsgemischs hinzugegeben. Bereits nach einer Stunde wurde anhand der ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren eine selektive und vollständige Umsetzung festgestellt. Erstaunlicherweise konnte eine deutliche Tieffeldverschiebung des Signals nach $\delta = 4.12$ ppm beobachtet werden, ebenso wie eine unsymmetrische Substitution des Pyridinrings. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum in Dichlormethan-*d*₂ weist nur ein Signal bei $\delta = -78.87$ ppm auf und belegt damit die vollständige Abstraktion der borgebundenen Triflat-Gruppen.



Schema 2.27 Darstellung des Lewis-Säure-Base-Addukts $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{py})_2\}][\text{OTf}]_2$, **15** $[\text{OTf}]_2$, durch Umsetzung des Ditriflatodiborans **4** mit zwei Äquivalenten Pyridin, stellvertretend für die Gruppe der *N*-heterozyklischen monodentaten Liganden.

Im HR-ESI⁺-Spektrum liegt das Basissignal bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 605.2609$ und entspricht dem erwarteten doppelt pyridinstabilisierten Diboryl-Kation mit einem Triflat-Gegenion, $[\mathbf{15}(\text{OTf})]^+$, ($m/z_{\text{ber}} = 605.2613$). Ob tatsächlich das $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{py})_2\}]^{2+}$ -Dikation vorliegt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht röntgenkristallographisch aufgeklärt werden.

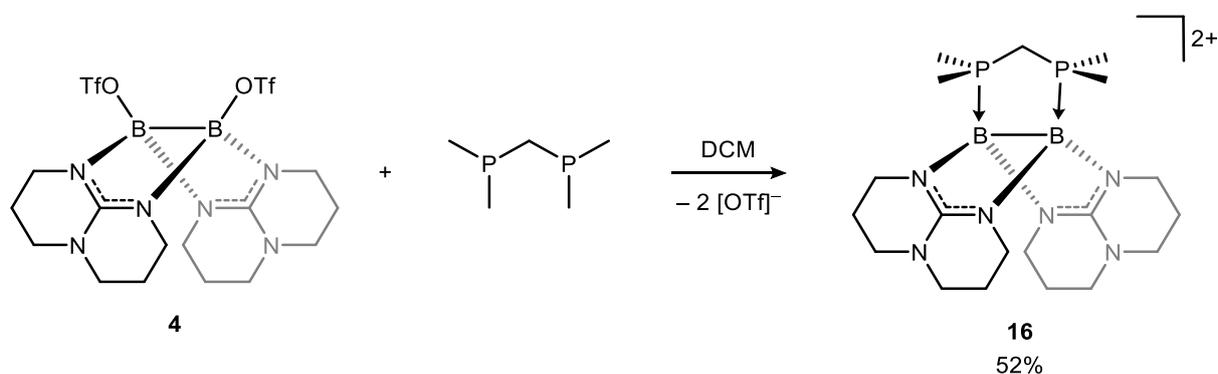
Ein ähnlich schlechtes Kristallisationsverhalten wurde für das Reaktionsprodukt der Umsetzung von **4** mit einem Äquivalent Phenanthridin (phend) beobachtet (siehe Schema 2.28). Der hierbei gebildete leuchtend gelbe und an Luft instabile Feststoff zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei breite Singulets bei $\delta = 6.26$ und 1.34 ppm. Das Integralverhältnis dieser beiden Signale beträgt 1:1 und weist auf eine unsymmetrische Verbindung mit einem borgebundenen Triflatrest hin. Es wird davon ausgegangen, dass das Boratom stärker von der Triflatgruppe als vom Phenanthridin-Ligand entschirmt wird, weshalb die Kernspinresonanz bei $\delta = 6.26$ ppm dem triflatgebundenen Boratom zuzuordnen ist.



Schema 2.28 Darstellung des unsymmetrischen Lewis-Säure-Base-Addukts $[\{B(\mu\text{-hpp})_2(\text{OTf})(\text{phend})\}][\text{OTf}]_2$ durch Umsetzung des Ditriflatodiborans **4** mit einem Äquivalent Phenanthridin (phend) in Dichlormethan.

Im ESI⁺-Massenspektrum des Produkts liegt das Basissignal des Spektrums bei $m/z = 447.21$ mit einem eindeutigen B₂-Isotopenmuster und entspricht dem Edukt **4** abzüglich eines Triflats, $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{OTf})]^+$. Das Signal des erwarteten unsymmetrisch substituierten Diboryl-Dikations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{OTf})(\text{phend})]^+$ wird hingegen bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 626.30$ (36%) detektiert ($m/z_{\text{ber}} = 626.25$). Neben diesem ist ein zusätzlicher Peak der symmetrisch substituierten Spezies $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{phend})\}_2]^{2+}$ bei $m/z = 805.39$ (41%) ($m/z_{\text{ber}} = 805.32$) zu finden. Außer NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Hinweisen spricht die gefundene elementaranalytische Zusammensetzung (ber.: C: 44.92%, H: 4.29%, N: 12.63%; gef.: C: 44.62%, H: 4.53%, N: 12.38%) für eine erfolgreiche Synthese des unsymmetrischen $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{OTf})(\text{phend})]^+$ -Ions.

Die Auswahl der untersuchten organischen σ -Basen wurde um die bidentaten Phosphinliganden 1,1-Dimethyl-1,1'-metylenphosphin (dmbp) und 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) erweitert. Die Umsetzungen wurden entsprechend der bereits beschriebenen Standardprozedur durchgeführt. Während die Reaktion von **4** mit dem sterisch weniger anspruchsvollen dmbp zur Bildung eines farblosen Niederschlags von **16**[OTf]₂ in 52% Ausbeute führte (siehe Schema 2.29), blieb die Adduktbildung mit BINAP aus.



Schema 2.29 Darstellung des symmetrischen Lewis-Säure-Base-Addukts $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dmbp})][\text{OTf}]_2$, **16**[OTf]₂, durch Umsetzung des Ditriflatodiborans **4** mit einem Äquivalent 1,1-Dimethyl-1,1'-metylenphosphin (dmbp) in Dichlormethan.

Einen Hinweis für die erfolgreiche Synthese von **16**[OTf]₂ zeigt das neu beobachtete Singulett im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta = 0.25$ ppm (in Dichlormethan-*d*₂) an. Im ³¹P-NMR-Spektrum findet sich ebenfalls ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 1.74 ppm, dessen Signalverbreiterung auf die ¹J_{BP}-Kopplung zurückzuführen ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum des Edukts in Benzol-*d*₆ zeigt im Vergleich hierzu ein Singulett bei $\delta = -55.70$ ppm

und lässt auf eine signifikante Entschirmung des Phosphorkerns in **16** schließen.^[222] Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale der hpp-Brückenliganden bei $\delta = 3.38$ bis 3.17 ppm und $\delta = 2.08$ bis 1.90 ppm. Zusätzlich sind noch ein Triplett bei $\delta = 3.02$ ppm und ein Multiplett bei $\delta = 1.71$ bis 1.68 ppm mit einem Integralverhältnis von 2:12 erkennbar, welche vom Phosphin-Substituenten stammen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterstützt mit einem Satz an hpp-Signalen ein symmetrisches Substitutionsmuster in **16**. Diese befinden sich bei $\delta = 159.5$ (C_q), 47.1 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 44.4 ($\text{N}-\text{CH}_2$) und 22.2 ppm (CH_2). Die Signale der σ -Base sind bei $\delta = 29.9$ ($\text{P}-\text{CH}_2$) und 8.9 ppm (CH_3) sichtbar. Das ^{19}F -NMR-Spektrum des farblosen Produkts belegt einen Lewis-Basen-Austausch durch das Signal von freiem Triflat bei $\delta = -78.88$ ppm.

Im HR-ESI⁺-Massenspektrum stellt das $[\mathbf{16}(\text{OTf})]^+$ -Signal mit $m/z = 583.2335$ ($m/z_{\text{ber}} = 583.2340$) gleichzeitig das Basissignal des Spektrums dar (siehe Abbildung 2.40).

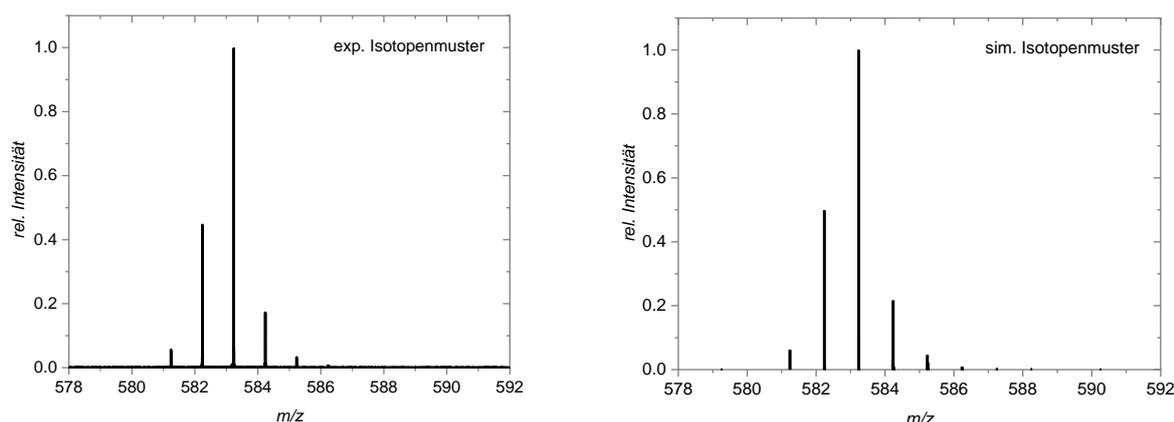
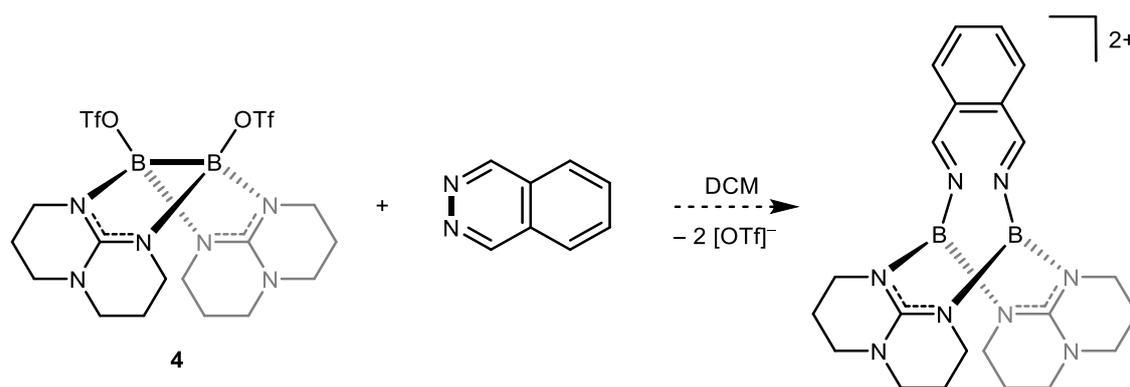


Abbildung 2.40 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster des Basispeaks von $[\mathbf{16}(\text{OTf})]^+$ aus einem HR-ESI⁺-Massenspektrum von $\mathbf{16}[\text{OTf}]_2$, gemessen in einer verdünnten DCM/MeOH-Lösung.

Trotz der erfolgreichen Kristallisation des Produkts durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit *n*-Pentan konnte keine röntgenkristallographisch lösbare Struktur erhalten werden. Grund hierfür war die Bildung stark verwachsener und fehlgeordneter Nadeln, welche jedoch mittels Elementaranalyse als das erwünschte Lewis-Säure-Base-Addukt $\mathbf{16}[\text{OTf}]_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ identifiziert wurden.

Yamashita et al. berichteten vor kurzem von einer Diborierung der N=N-Bindung in den aromatischen Systemen von Phthalazin (phaz, 2,3-Diazanaphthalin) und Pyridazin (1,2-Diazin) durch den Einsatz des stark Lewis-aciden Tetra(*o*-tolyl)diborans(4).^[223] In Anlehnung an diese Experimente sollte untersucht werden, ob das elektronenreiche Diboryl-Dikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ eine analoge Reaktivität aufweist (siehe Schema 2.30).



Schema 2.30 Versuchte Diborierung von Phthalazin (phaz) durch eine äquimolare Umsetzung des Diazanaphthalins mit **4** in Dichlormethan. Die an der Reaktion beteiligten Bindungen sind fett markiert.

$[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) wurde mit Phthalazin entsprechend der Standardprozedur in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als gelber Feststoff in 90% Ausbeute isoliert werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung des Produkts gewonnen werden. Die hierbei erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2.41 gezeigt und belegt die Bildung des unsymmetrischen Lewis-Säure-Base-Addukts $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{OTf})(\text{phaz})][\text{OTf}]$, **17** $[\text{OTf}]$, anstelle des Diborierungsprodukts (vergleiche Schema 2.30).

17 $[\text{OTf}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und vier CH_2Cl_2 -Molekülen pro Elementarzelle. Die experimentell gefundene B–B-Bindungs­länge beträgt 1.717(6) Å und ist damit dem B–B-Bindungsabstand von $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ sehr ähnlich (1.708(4) Å). Damit liegt in **17** eine intakte B–B-Einfachbindung vor, ebenso wie eine nicht reduzierte Phthalazin-Einheit.

Das in Dichlormethan- d_2 aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulett­s mit einem Integralverhältnis von 1:1, welche bei $\delta = 5.90$ und 1.89 ppm zu erkennen sind (siehe Abbildung 2.42, links). Die experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den quantenchemisch berechneten Werten von $\delta = 4.76$ und 2.41 ppm überein (siehe Abbildung 2.42, rechts) und belegen die selektive Bildung der kristallisierten Spezies **17** $[\text{OTf}]$. Die unsymmetrische Substitution der Borzentren wird anhand zweier Peaks im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta = -79.20$ (B–OTf) und -78.85 ppm ($[\text{OTf}]^-$) ebenso deutlich.

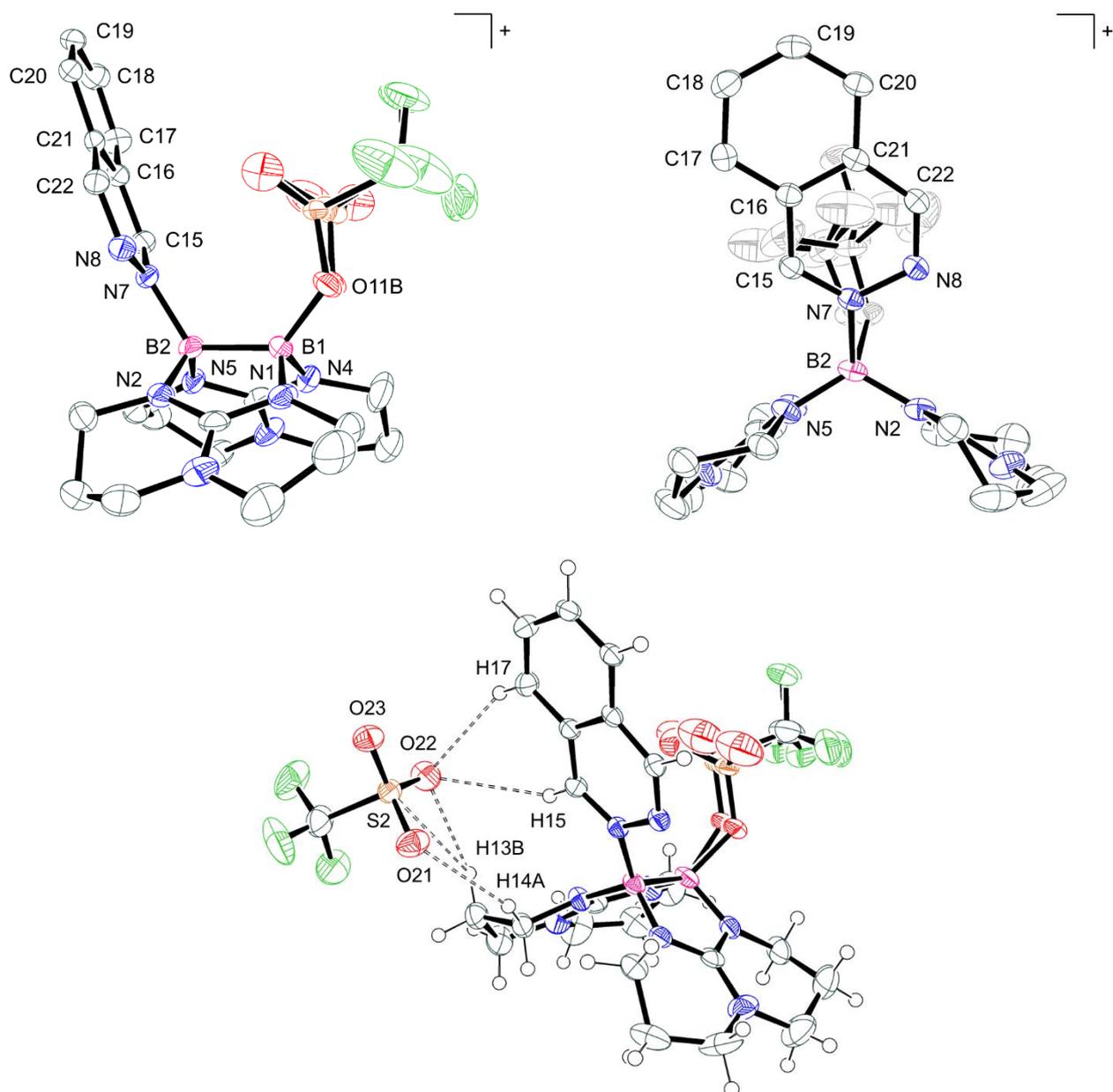


Abbildung 2.41 Festkörperstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{phaz})(\text{OTf})][\text{OTf}]_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**17** $[\text{OTf}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Gezeigt ist das Monokation **17** aus zwei verschiedenen Ansichten (oben) und die gesamte asymmetrische Einheit mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (unten). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in den oberen Strukturbildern nicht dargestellt. Aus demselben Grund wird nur eine der zwei fehlgeordneten hpp-Einheiten gezeigt und auf die Darstellung der cokrystallisierenden Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B2 1.717(6), B1–O11B 1.567(8), B2–N7 1.591(6), B1–N1 1.528(7), B1–N4 1.521(6), B2–N2 1.529(6), B2–N5 1.529(6), N7–N8 1.379(5), N7–C15 1.314(5), N8–C22 1.308(5), N2–B2–N5 115.2(3), N7–B2–B1 121.4(3), N8–N7–C15–C16 2.9(6).

Im $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum sind fünf Signale der aromatischen Phthalazin-Protonen bei $\delta = 9.61$ (s, 1H), 9.45 (s, 1H), 8.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H), 8.22 (m, 2H) und 8.20-8.15 ppm (m, 1H) erkennbar. Zusätzlich liegen die Signale der hpp-Einheiten bei $\delta = 3.46$ -3.16 (N-CH₂) sowie 2.20-1.93 ppm (CH₂).

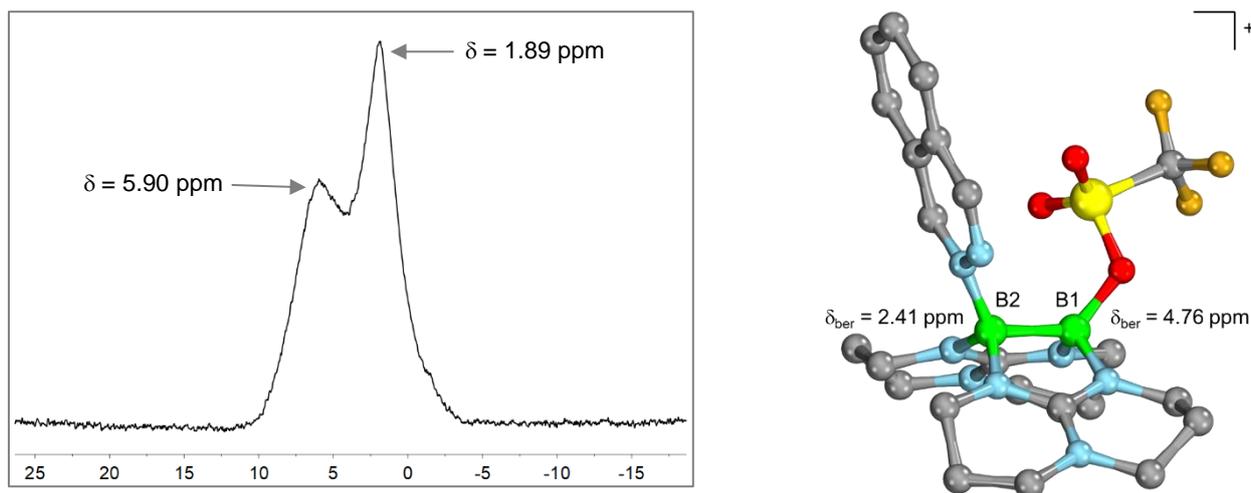


Abbildung 2.42 ^{11}B -NMR-Spektrum (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$, δ in ppm) von **17**[OTf] (links) und die berechnete Energieminimumstruktur (BP86-D3/def2-SVP) von **17**[OTf] mit quantenchemisch berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen (rechts). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Berechnete B1–B2-Bindungslänge: 1.760 Å.

Das HR-ESI⁺-Massenspektrum der Verbindung zeigt ein Signal mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 577.2304$ (57%) und entspricht dem einfach positiv geladenen Ion **17** ($m/z_{\text{ber}} = 577.2300$). Die Charakterisierung des unsymmetrischen Phthalazin-Addukts wurde mit einer passenden Elementaranalyse vervollständigt. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Reaktion des Ditriflatodiborans(4) mit Phthalazin bietet einen überzeugenden Zugang zu unsymmetrischen Diboranen durch Substitution der verbleibenden borgebundenen Triflatgruppe. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass Diboran-Komplexe mit Phthalazin und verwandten Verbindungen wichtige Zwischenstufen in borkatalysierten *Diels-Alder*-Reaktionen darstellen.^[224,225]

Um die Möglichkeit einer weiteren Triflat-Abstraktion zu überprüfen, wurde **4** unter denselben Reaktionsbedingungen mit zwei Äquivalenten Phthalazin zur Reaktion gebracht. Ein erstes Indiz für die erfolgreiche Darstellung des Dikations $\{[B(\mu\text{-hpp})(\text{phaz})]_2\}^{2+}$ kann dem ^{11}B -NMR-Spektrum entnommen werden, welches mit nur einem Singulett bei $\delta = 4.49$ ppm auf die Anwesenheit einer symmetrischen Diboran(4)-Verbindung schließen lässt und mit dem quantenchemisch berechneten Wert von $\delta_{\text{ber}} = 2.33$ ppm gut übereinstimmt (BP86-D3/def2-SVP). Mit einer ^{19}F -NMR-Verschiebung von $\delta = -78.83$ ppm liegt das Signal bei einem ähnlichen Wert wie das des freien Triflats ($\delta = -78.85$ ppm) in **17**[OTf]. Im selben Spektrum ist kein weiterer Peak zu sehen, sodass die vollständige Triflat-Abstraktion bewiesen wird.

Im HR-ESI⁺-Massenspektrum in Acetonitril liegt das Basissignal bei $m/z = 707.2839$ mit einem eindeutigen B₂-Isotopenmuster und entspricht dem erwarteten Produkt abzüglich eines Triflats, $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{phaz})\}_2(\text{OTf})]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 707.2831$, siehe Abbildung 2.43).

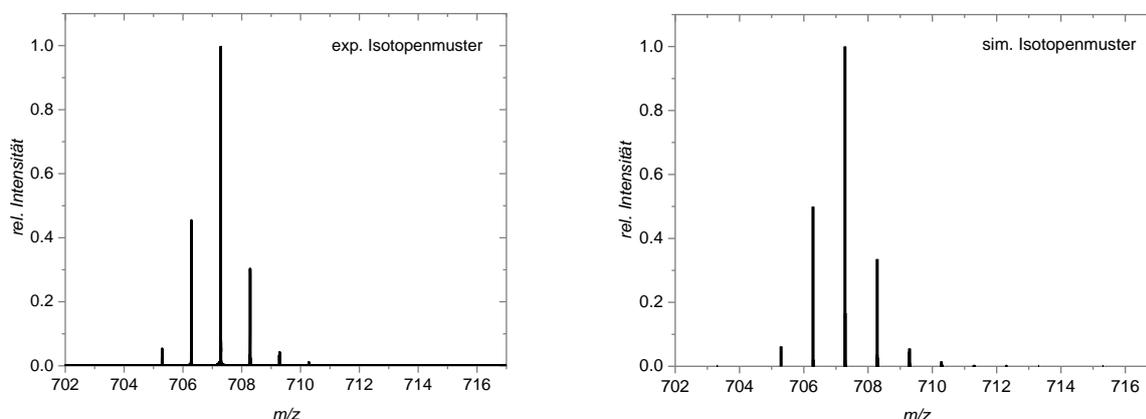
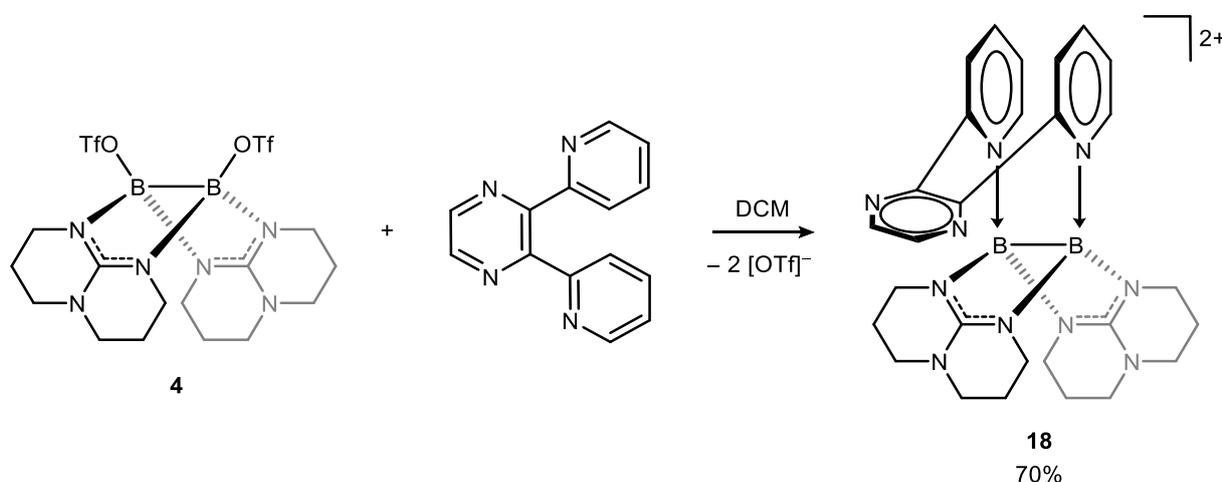


Abbildung 2.43 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster von $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{phaz})\}_2(\text{OTf})]^+$ aus einem HR-ESI⁺-Massenspektrum des Reaktionsgemischs von zwei Äquivalenten Phthalazin (phaz) mit einem Äquivalent **4** in einer verdünnten MeCN-Lösung.

Mit 2,3-Di-2-pyridinylpyrazin (dpp) sollte ein weiterer π -acider σ -Donorligand bezüglich der Adduktbildung mit $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) untersucht werden. Bei dpp handelt es sich jedoch um einen Spezialfall, da die Koordination sowohl über die Pyridyl- als auch die Pyrazin-Einheit plausibel erscheint. Die Umsetzung des Diborans **4** mit einem Äquivalent dpp in Dichlormethan führte zur Bildung einer dunkelroten Lösung, welche mit *n*-Pentan überschichtet, ein braunes Öl ergibt. Aus diesem bildeten sich nach sieben Tagen gelbe Kristalle des Lewis-Säure-Base-Addukts $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dpp})][\text{OTf}]_2$, **18** $[\text{OTf}]_2$ (siehe Schema 2.31).



Schema 2.31 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dpp})][\text{OTf}]_2$, **18** $[\text{OTf}]_2$, durch äquimolare Umsetzung des *N*-Heteroaromaten 2,3-Di-2-pyridinylpyrazin (dpp) mit $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) in Dichlormethan.

Begründet durch häufige Schwankungen der isolierten Kristallmenge wurde die Ausbeute mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt und beträgt 70%. $\mathbf{18}[\text{OTf}]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten und zwei CH_2Cl_2 -Molekülen pro Elementarzelle (siehe Abbildung 2.44).

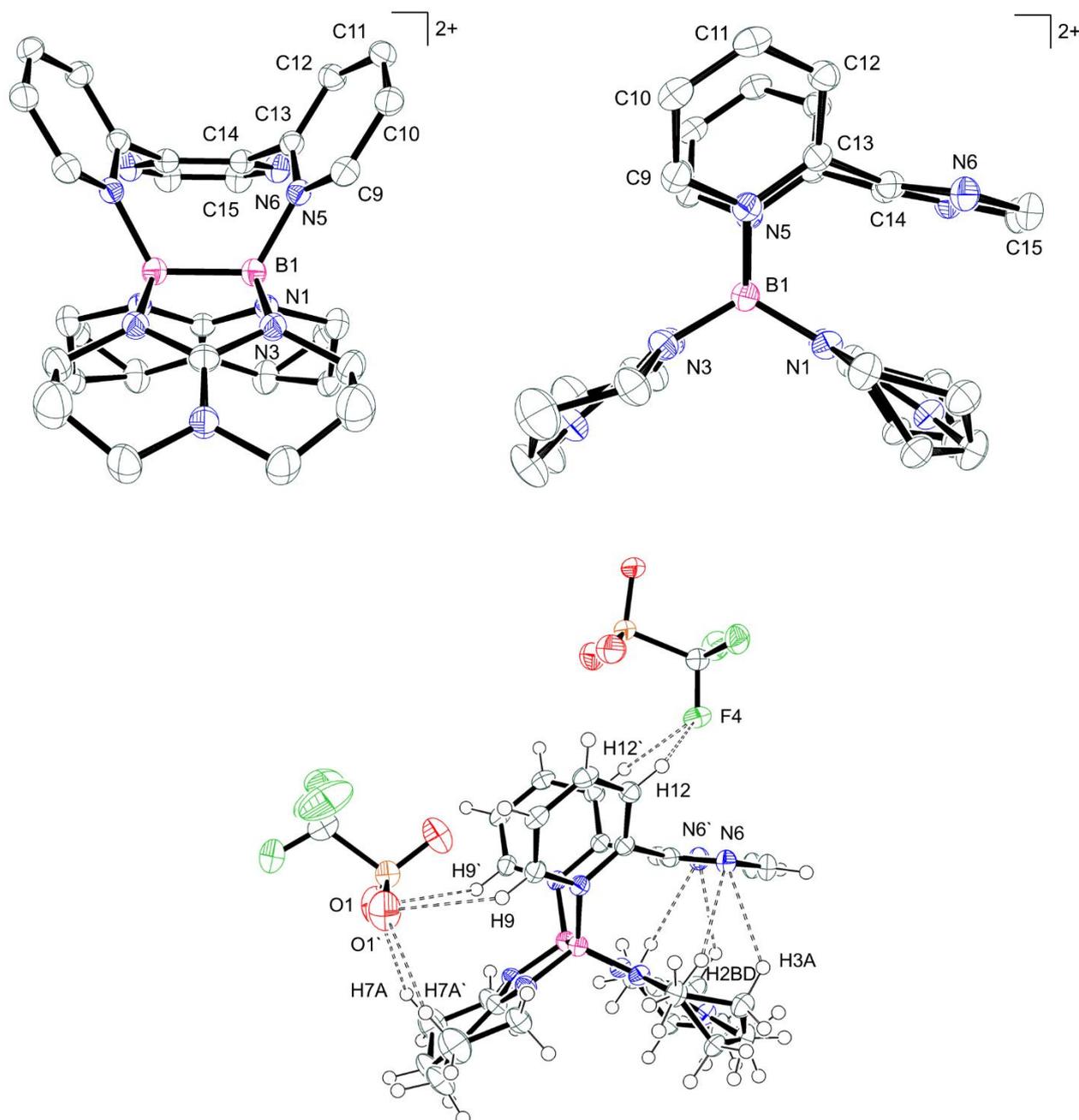
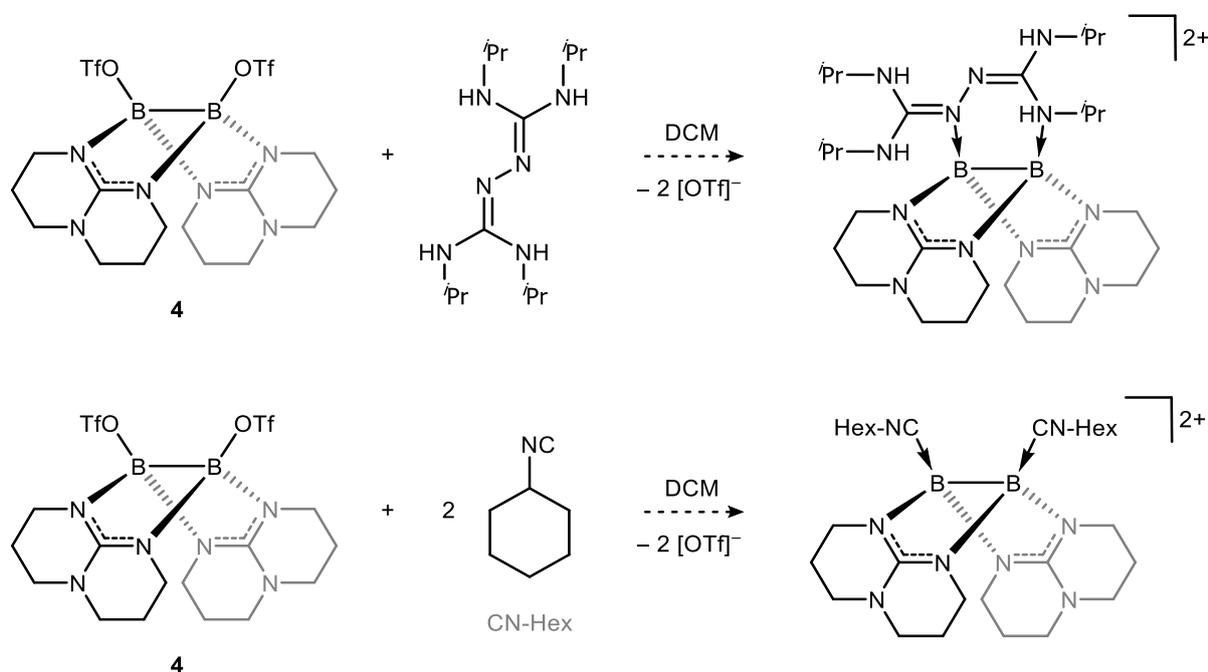


Abbildung 2.44 Festkörperstruktur von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(\text{dpp})\}[\text{OTf}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\mathbf{18}[\text{OTf}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Gezeigt ist das Dikation $\mathbf{18}$ aus zwei verschiedenen Ansichten (oben) und die gesamte asymmetrische Einheit mit den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (unten). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, sowie Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in den oberen Strukturbildern nicht dargestellt. Aus demselben wird auf die Darstellung des kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküls verzichtet. Begründet durch das vorhandene Symmetrieelement $(x, 0.5-y, z)$ wird nur die Hälfte der Atome mit dem jeweiligen Element und Nummer gekennzeichnet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1–B1' 1.7135(3), B1–N5 1.5942(4), B1–N3 1.5337(4), B1–N1 1.5361(3), N5–C9 1.3517(2), N5–C13 1.3629(4), N1–B1–N3 114.950(17), C13–C14–N6–C15 –174.816(16).

Die Lewis-aciden Borzentren werden von den Stickstoffatomen der beiden Pyridyl-Einheiten koordinativ abgesättigt, während der Pyrazin-Ring unbeteiligt bleibt und nicht-klassische Wasserstoffbrücken mit den C–H-Gruppen des hpp-Liganden ausbildet. Mit einer B–B-Bindungslänge von 1.7135(3) Å liegt eine intakte B–B-Einfachbindung vor.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des kristallinen Produkts in Dichlormethan- d_2 zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.44$ ppm und stimmt mit dem kristallographisch aufgeklärten symmetrischen Substitutionsmuster von **18** überein. Die freien $[\text{OTf}]^-$ -Ionen sind hingegen anhand einer ^{19}F -NMR-Resonanz bei $\delta = -78.81$ ppm erkennbar. Im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum von **18** $[\text{OTf}]_2$ in Dichlormethan befindet sich das Basissignal bei $m/z = 681.2668$ und ist dem Monokation $[\mathbf{18}(\text{OTf})]^+$ zuzuschreiben ($m/z_{\text{ber}} = 681.2674$).

Mit der Vorstellung einer ganzen Reihe von *N*-heterozyklischen σ -Donoren lag der Fokus dieses Abschnitts auf organischen Aromaten. Um dennoch einen Einblick in das Potential des Diboryl-Dikations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ für die Koordination weiterer organischer Substrate zu gewinnen, wurden zwei Testansätze mit Diisopropylharnstoffazin und Cyclohexylisocyanid durchgeführt (siehe Schema 2.32).



Schema 2.32 Untersuchte Reaktion von **4** mit den σ -Donoren Diisopropylharnstoffazin (oben) und Cyclohexylisocyanid (unten) in Dichlormethan.

Während die Reaktion von **4** mit Diisopropylharnstoffazin (dihaz) zu einem nicht genauere auswertbaren breiten ^{11}B -NMR-Signal in Dichlormethan- d_2 von $\delta = -1.23$ bis 4.59 ppm führt,

zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Umsetzung mit Cyclohexylcyanid (CN-Hex) nur ein klares Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.70$ ppm (in Dichlormethan- d_2). Die erfolgreiche Triflat-Abstraktion konnte in beiden Fällen anhand der ^{19}F -NMR-Spektren festgemacht werden. In der Reaktion mit Diisopropylharnstoffazin erscheint die ^{19}F -NMR-Kernspinresonanz bei $\delta = -78.92$ ppm, wohingegen sie nach der Umsetzung mit dem Isocyanid bei $\delta = -78.86$ ppm zu finden ist.

Neben NMR-spektroskopischer Hinweise finden sich in den Massenspektren weitere eindeutige Indizien für die Bildung der in Schema 2.32 gezeigten Produkte. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum des Reaktionsprodukts mit CN-Hex liegt das Basissignal bei $m/z = 665.3557$ mit einem deutlich erkennbaren B₂-Isotopenmuster und entspricht der gewünschten Verbindung abzüglich eines Triflats, $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{CN-Hex})\}_2(\text{OTf})]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 665.3552$). Ein ebenso passendes Basissignal tritt im HR-ESI⁺-Massenspektrum der Reaktion mit Diisopropylharnstoffazin bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/z = 731.4457$ auf und kann dem Fragment $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{OTf})(\text{dihaz})]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 731.4457$) zugeordnet werden. Ein Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Isotopenmuster dieses Signals ist in Abbildung 2.45 dargestellt.

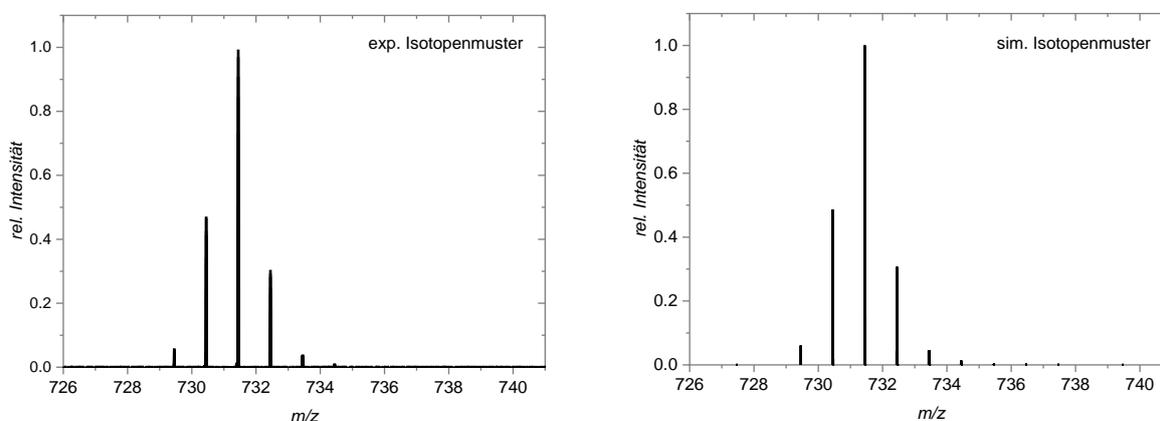


Abbildung 2.45 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster aus einem HR-ESI⁺-Massenspektrum des Reaktionsprodukts der Umsetzung von Diisopropylharnstoffazin mit **4** in einer verdünnten DCM/MeOH-Lösung.

Die experimentellen Befunde lassen auf eine erfolgreiche Synthese der beiden Lewis-Säure-Base-Addukte schließen. Dies öffnet den Weg für eine breite Palette an Funktionalisierungsreaktionen des Diboryl-Gerüsts sowie künftige Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ und weiteren organischen σ -Basen unterschiedlicher π -Akzeptorstärke.

2.3.2 $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ als Elektronendonator

Dem systematischen Ansatz entsprechend wurde die π -Akzeptorstärke des organischen Reaktionspartners weiter erhöht. Die Reaktion des Ditriflatodiborans(4) **4** mit 1.2 Äquivalenten Phenazin (pz) in Dichlormethan verlief unter Rotfärbung des Reaktionsgemischs, aus welchem bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ hellgelbe Kristalle des äußerst wasser- und sauerstoffempfindlichen Produkts $[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3$, **19** $[\text{OTf}]_3$, in 62% Ausbeute isoliert werden konnten (siehe Abbildung 2.46). Die Verbindung ist schwer löslich in THF, löslich in Acetonitril sowie Aceton, wobei sich beim Letzteren die Lösung grün verfärbt und dabei zersetzt. Ebenfalls eine grüne Färbung war zu beobachten, wenn das Reaktionsgemisch mehr als 20 h bei Raumtemperatur gerührt wurde (siehe Abbildung 2.46, unten).

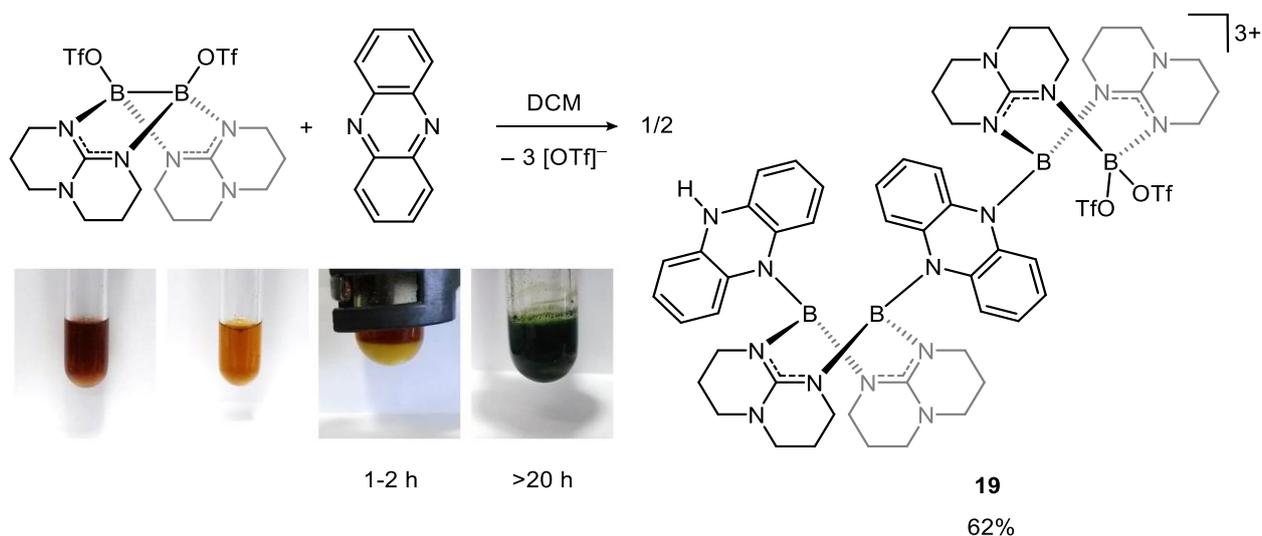


Abbildung 2.46 Darstellung von $[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3$ (**19** $[\text{OTf}]_3$) durch Reaktion des Ditriflatodiborans (**4**) mit Phenazin in Dichlormethan. Der π -acide Ligand wird im Zuge der Reaktion vom elektronenreichen Diboryl-Dikation reduziert.

Obwohl die Kristallqualität durch die Anwesenheit kokristallisierenden Lösungsmittels (fünf CH_2Cl_2 pro Elementarzelle) sowie die außergewöhnlich hohe Luftempfindlichkeit der Verbindung relativ schlecht war, konnte die Atomkonnektivität eindeutig durch eine röntgenkristallographische Messung bewiesen werden (siehe Abbildung 2.47). Es werden in der Reaktion trikationische Einheiten gebildet, in denen ein reduziertes Phenazinmolekül zwei oxidierte $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ -Fragmente durch kovalente Bindungen verbrückt. Das dritte Boratom ist an ein terminales Phenazin gebunden und das vierte Borzentrum wird durch

zwei Triflat-Substituenten koordinativ abgesättigt. Alle vier Boratome wurden wie gewünscht von Phenazin oxidiert ($B^{\text{II}} \rightarrow B^{\text{III}}$).

Begründet durch die schlechte Löslichkeit und hohe Empfindlichkeit des Salzes konnten keine aussagekräftigen ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden. Es war dennoch möglich, das Vorliegen zweier chemisch nicht äquivalenter Triflate im ^{19}F -NMR-Spektrum zu belegen. Das freie Triflat-Anion erscheint in Acetonitril- d_3 bei der bereits bekannten chemischen Verschiebung von $\delta = -79.19$ ppm, wohingegen es als ein borgebundener Substituent tieffeldverschoben bei $\delta = -76.88$ ppm sichtbar wird. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum entspricht das Basissignal mit dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/z = 447.1957$ dem einfach geladenen Kation $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ ($m/z_{\text{ber}} = 447.1769$), das durch die Abspaltung eines Triflatrests von der Ausgangsverbindung **4** zustande kommt. Das entsprechende $[\text{OTf}]^-$ -Gegenion wird anhand eines HR-ESI⁻-Peaks bei $m/z = 148.9262$ (100%) detektiert.

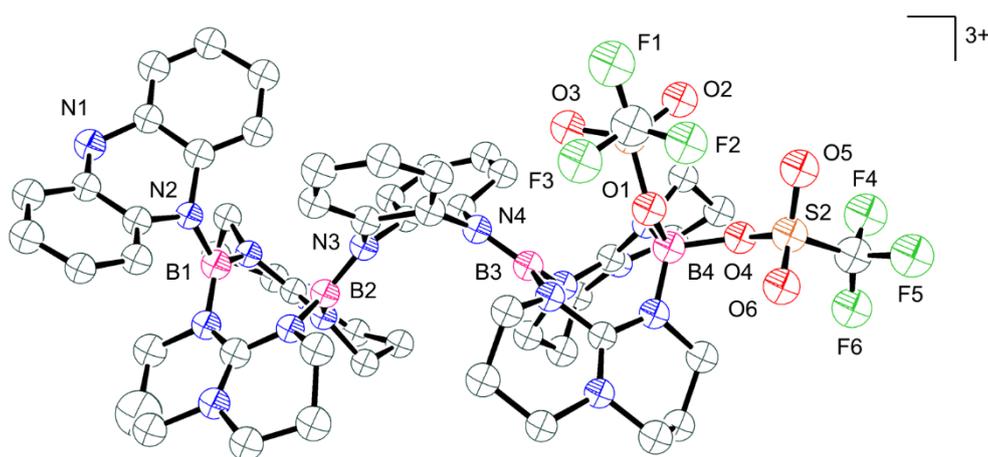


Abbildung 2.47 Festkörperstruktur von $[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19** $[\text{OTf}]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sowohl die cokrystallisierenden Lösungsmittelmoleküle als auch die Anionen nicht dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden bei der Lösung der Kristallstruktur nicht mitverfeinert. Aufgrund unzureichender Kristallqualität wird auf die Angabe exakter Bindungslängen und -winkel verzichtet.

Im HR-ESI⁻-Massenspektrum kann lediglich das freie $[\text{OTf}]^-$ -Ion bei $m/z = 148.9262$ (100%) zugeordnet werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung belegt die Anwesenheit einer N–H-Gruppe, deren Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 3211 \text{ cm}^{-1}$ erscheint und einem phenazingebundenen Wasserstoffatom zugeschrieben werden kann. Möglicherweise stammt dieses aus dem verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan. Die Bildung des $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(\text{pz})_2\}^{2+}$ -Kations stellt zweifelsohne den Initialschritt dieser Reaktion dar. Anschließend führt möglicherweise die Anlagerung eines

weiteren $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ -Moleküls zum intramolekularen Elektronentransfer ($\text{B}^{\text{II}} \rightarrow \text{pz}$), welcher von der B–B-Bindungsspaltung, Dissoziation und Umverteilung der Triflatgruppen, sowie einer Wasserstoffabstraktion vom Solvens begleitet wird. Diese Annahme wird von den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen unterstützt (B3LYP-D3/def2-TZVPP), die eine um etwa nur $68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere elektronische Energie für das $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pz})_2]^{2+}$ -Isomer mit gespaltener B–B-Bindung voraussagen (Triplet-Zustand). Die *open shell* DFT-Rechnungen des Singulett-Zustands konvergieren zu einer Energieminimumstruktur mit intakter B–B-Bindung.

Für die postulierte Beteiligung des Lösungsmittels am Reaktionsverlauf konnten röntgenkristallographische Belege gewonnen werden. Aus der grünen Lösung, welche nach einer Reaktionszeit von 20 h erhalten wurde, konnten rote Kristalle von $[(\text{Hpz})_2\text{CH}][\text{OTf}]$ isoliert und mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert werden (siehe Abbildung 2.48).

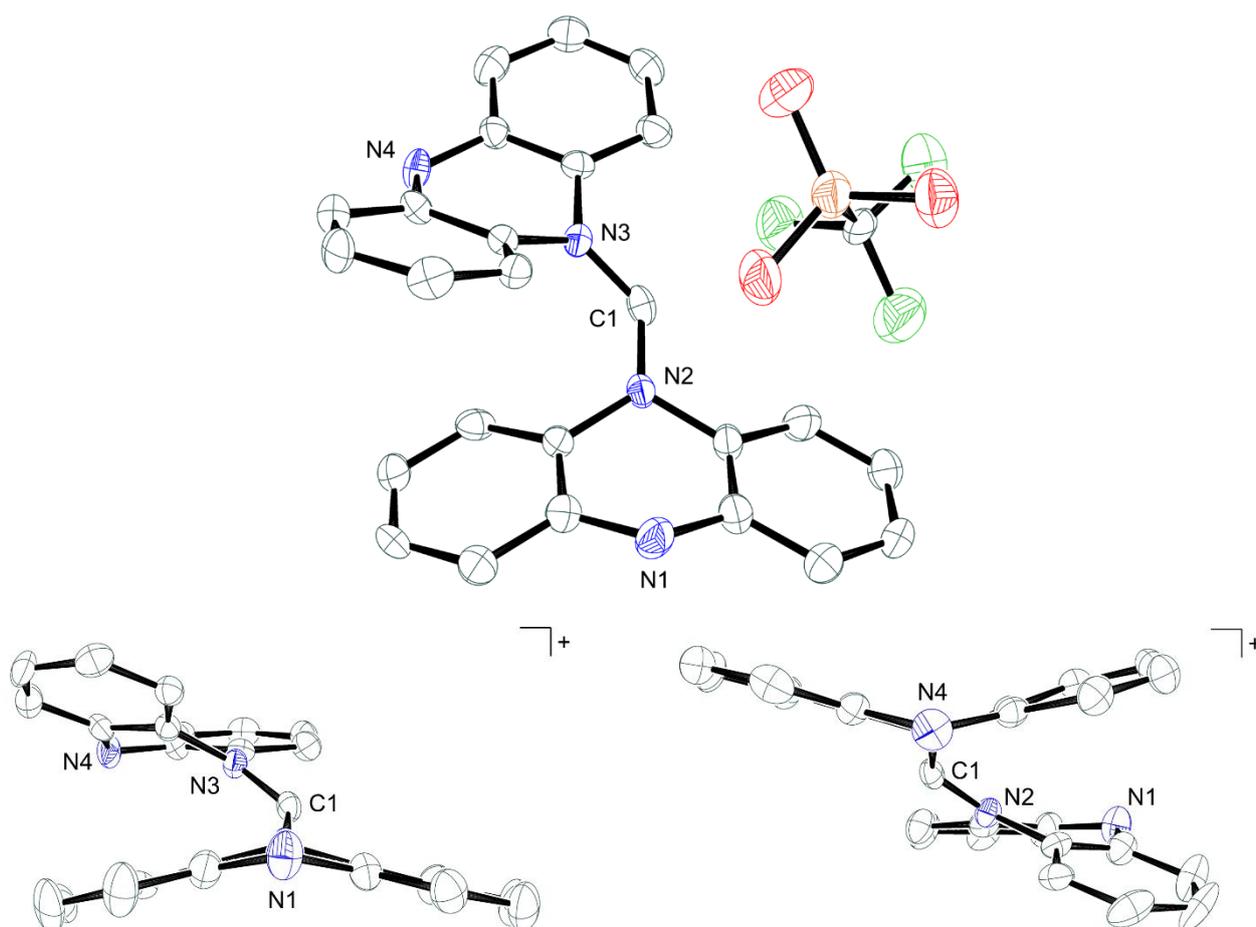


Abbildung 2.48 Festkörperstruktur des kristallisierten Nebenprodukts $[(\text{Hpz})_2\text{CH}][\text{OTf}]$. Gezeigt ist die gesamte asymmetrische Einheit (oben) und das Kation mit einer Ansicht entlang der $\text{N1}\cdots\text{N2}$ - bzw. $\text{N3}\cdots\text{N4}$ -Achse (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome und das Anion in den unteren Strukturbildern weggelassen. Aufgrund unzureichender Datenqualität wird auf die Angabe exakter Bindungslängen und -winkel verzichtet.

Die experimentell bestimmte Struktur des Nebenprodukts zeigt zwei nicht planare und daher reduzierte Phenazin-Moleküle, die von einer CH-Einheit miteinander verbunden werden. Diese stammt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit vom verwendeten Dichlormethan.

$19[\text{OTf}]_3$ zersetzt sich als Feststoff schnell an Luft unter Ausbildung eines EPR-aktiven, dunkelgrünen Oxidationsprodukts. Die Verbindung wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert und als das organische Radikalsalz $[\text{H}_2\text{pz}]_3[\text{OTf}]_2$ identifiziert (siehe Abbildung 2.49). Die EPR-Spektren der Kristalle in Dichlormethan (siehe Abbildung 2.50) weisen eine Absorption mit einem g -Wert von 2.0004 auf und belegen somit die Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons.

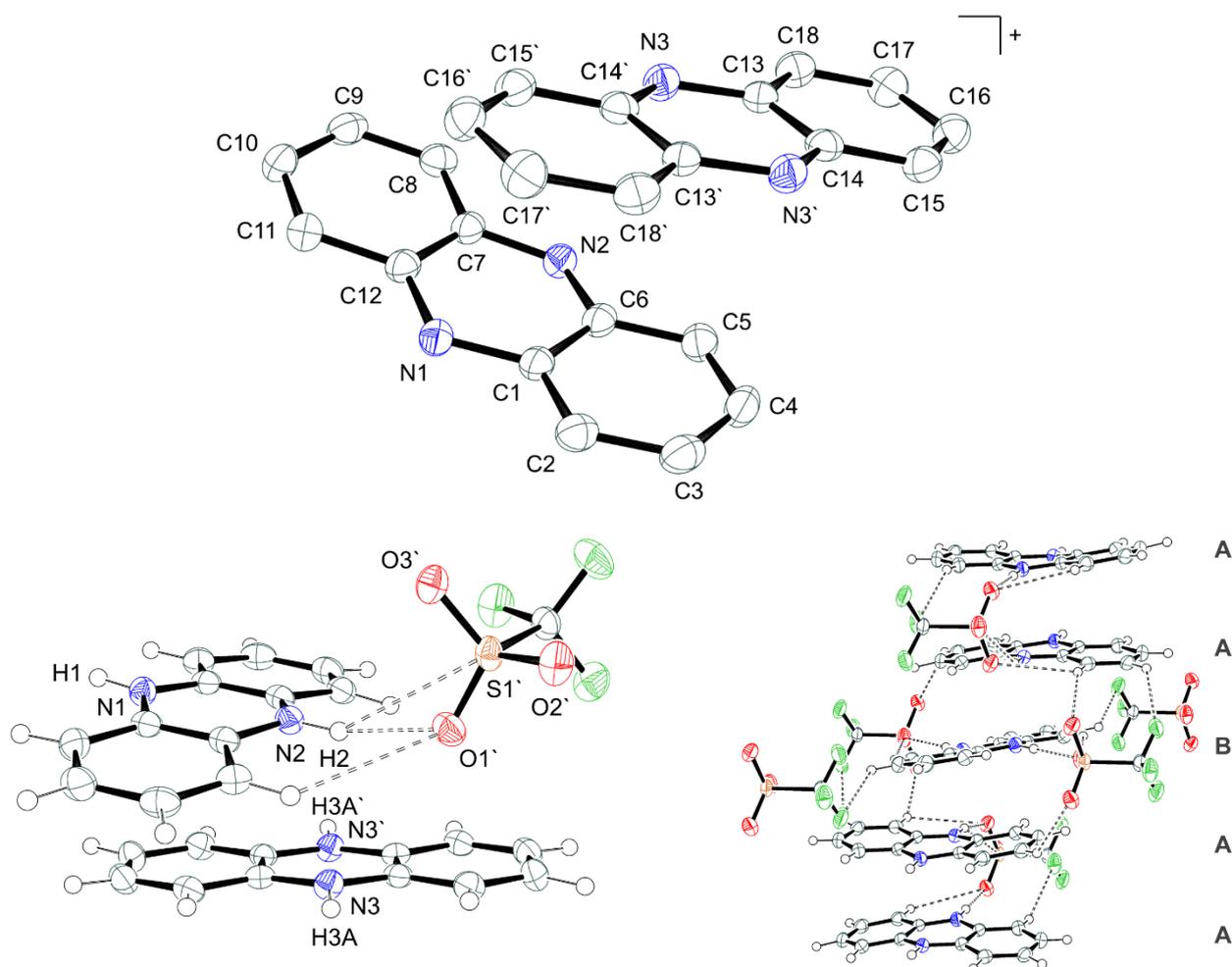


Abbildung 2.49 Festkörperstruktur des Oxidationsprodukts $[\text{H}_2\text{pz}]_3[\text{OTf}]_2$ ($20[\text{OTf}]_2$). Abgebildet sind zwei reduzierte Phenazinmoleküle (monokationisch bzw. neutral, oben), sowie die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (unten, links) und Stapelung der H_2pz -Einheiten (unten, rechts). Zwecks besserer Übersicht werden die Wasserstoffatome in der oberen Struktur weggelassen. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): N1–C1 1.377(3), N1–C12 1.371(3), N2–C7 1.376(3), N2–C6 1.375(3), N3–C13 1.396(3), N3–C14' 1.388(3), C14'–N3–C13–C14 $-4.2(4)$, C14'–N3–C13–C18 177.4(2), C12–N1–C1–C6 $-9.7(3)$, C12–N1–C1–C2 169.6(2).

Die EPR-Absorption zeigt eine leichte Hyperfeinstruktur, welche in der zweiten Ableitung deutlicher hervortritt. Die Hyperfeinkopplungskonstante der 14 Maxima beträgt 6.9 G und stimmt gut mit dem für $[\text{H}_2\text{pz}]^+$ publizierten Wert von 6.2 G überein.^[226,227]

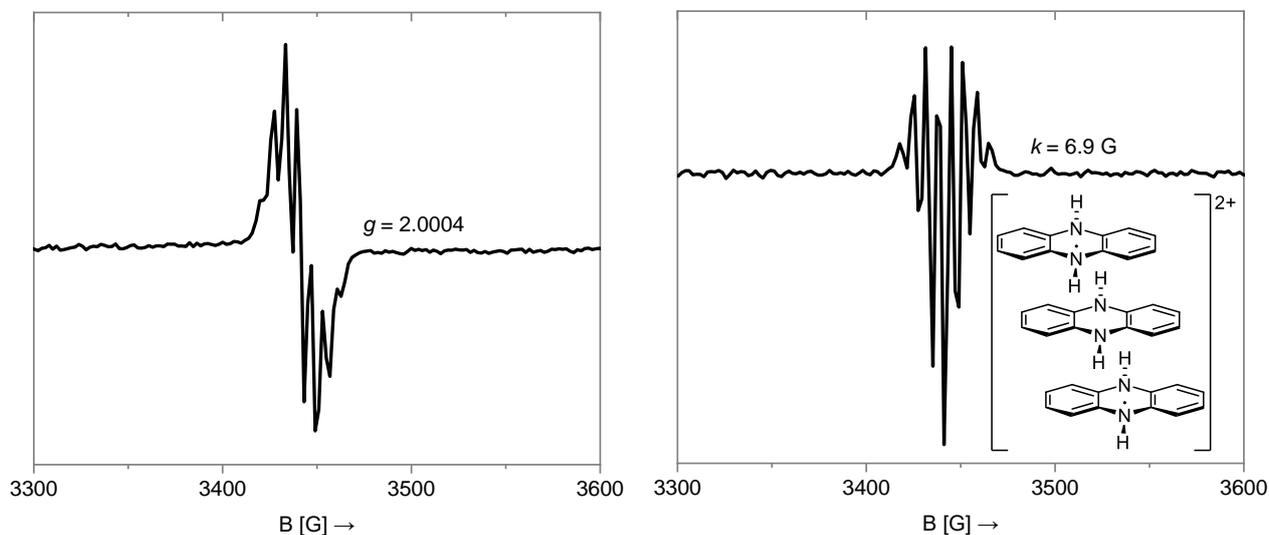
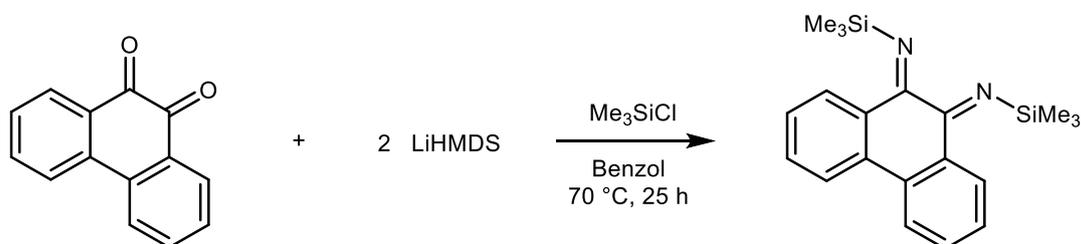


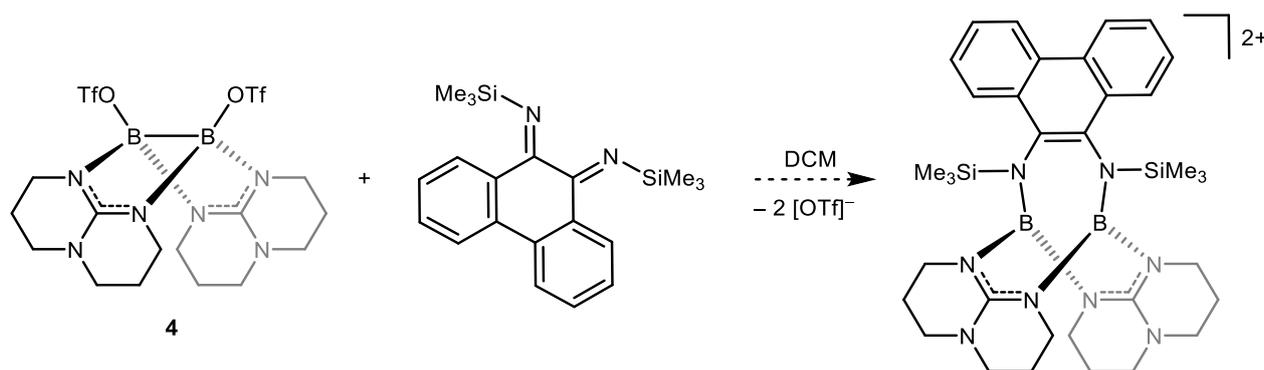
Abbildung 2.50 Erste (links) und zweite (rechts) Ableitung des EPR-Signals der Verbindung $[\text{H}_2\text{pz}]_3[\text{OTf}]_2$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit der Lewis-Struktur des Kations.

Der komplexe Bildungsweg sowie die hohe Instabilität des Trikatens **19** unterstreichen in diesem Fall die besondere Empfindlichkeit der B–N-Bindung. Neben der Verbindungsklasse der N-Heterozyklen wurde eine Umsetzung des Diborans(4) mit einem Diimin untersucht. Das Ziel war hierbei, analog der Reaktion mit Phenazin, eine Koordination und einen gleichzeitigen Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf das organische Substrat auszulösen. Als Ausgangsverbindung wurde 9,10-Phenanthrenchinon ausgewählt und mit zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) in Benzol ins gewünschte Diimin überführt (siehe Schema 2.33).



Schema 2.33 Synthese von Bis(trimethylsilyl)phenanthren-9,10-diimin durch die Umsetzung von 9,10-Phenanthrenchinon mit zwei Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Trimethylsilylchlorid in Benzol.

Für die Reaktion des Diimins mit $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde das organische Substrat zusammen mit dem Diboran(4) **4** äquimolar vorgelegt und mit Dichlormethan versetzt (siehe Schema 2.34). Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort rot-braun und wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein roter, luftempfindlicher Feststoff erhalten und NMR-spektroskopisch in Acetonitril- d_3 untersucht.



Schema 2.34 Untersuchte Reduktion von Bis(trimethylsilyl)phenanthren-9,10-diimin mit dem elektronenreichen Diboran **4** in Dichlormethan. Der Elektronentransfer erfolgt aus der B–B-Bindung des intermediär gebildeten $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -Kations.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum der rot-braunen Verbindung ist ein Singulett bei $\delta = -0.15$ ppm sichtbar und im Vergleich zur Ausgangsverbindung **4** ($\delta = 4.66$ ppm) deutlich hochfeldverschoben. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt nur einen Peak bei $\delta = -79.38$ ppm, welcher eindeutig den freien [OTf]⁻-Ionen zugeordnet werden kann und zusammen mit dem ¹¹B-NMR-Spektrum auf die Bildung des gewünschten Produkts hinweist. Die Tieffeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals von $\delta = -1.31$ ppm im Edukt nach $\delta = 18.59$ ppm im Produkt spricht für eine Entschirmung des ²⁹Si-Kerns, entsprechend der Erwartung für die Zielverbindung.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, vereinzelte farblose Einkristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit *n*-Pentan erhalten (siehe Abbildung 2.51). Wie bereits anhand der Kristallfarbe deutlich wurde, handelt es sich bei der röntgenkristallographisch untersuchten Verbindung um ein Neben- und/oder Zersetzungsprodukt, $[\{B_2(\mu\text{-hpp})(\text{pheN}_2\text{TMS})\}_2\text{O}][\text{OTf}]_2$, in welchem die beiden Borzentren unter Abspaltung eines hpp-Liganden und einer TMS-Gruppe an den organischen π -Akzeptor gebunden sind. Das nach der TMS-Abstraktion koordinativ ungesättigte Stickstoffatom inseriert in die oxidierte B–B-Bindung und stabilisiert damit die Borzentren.

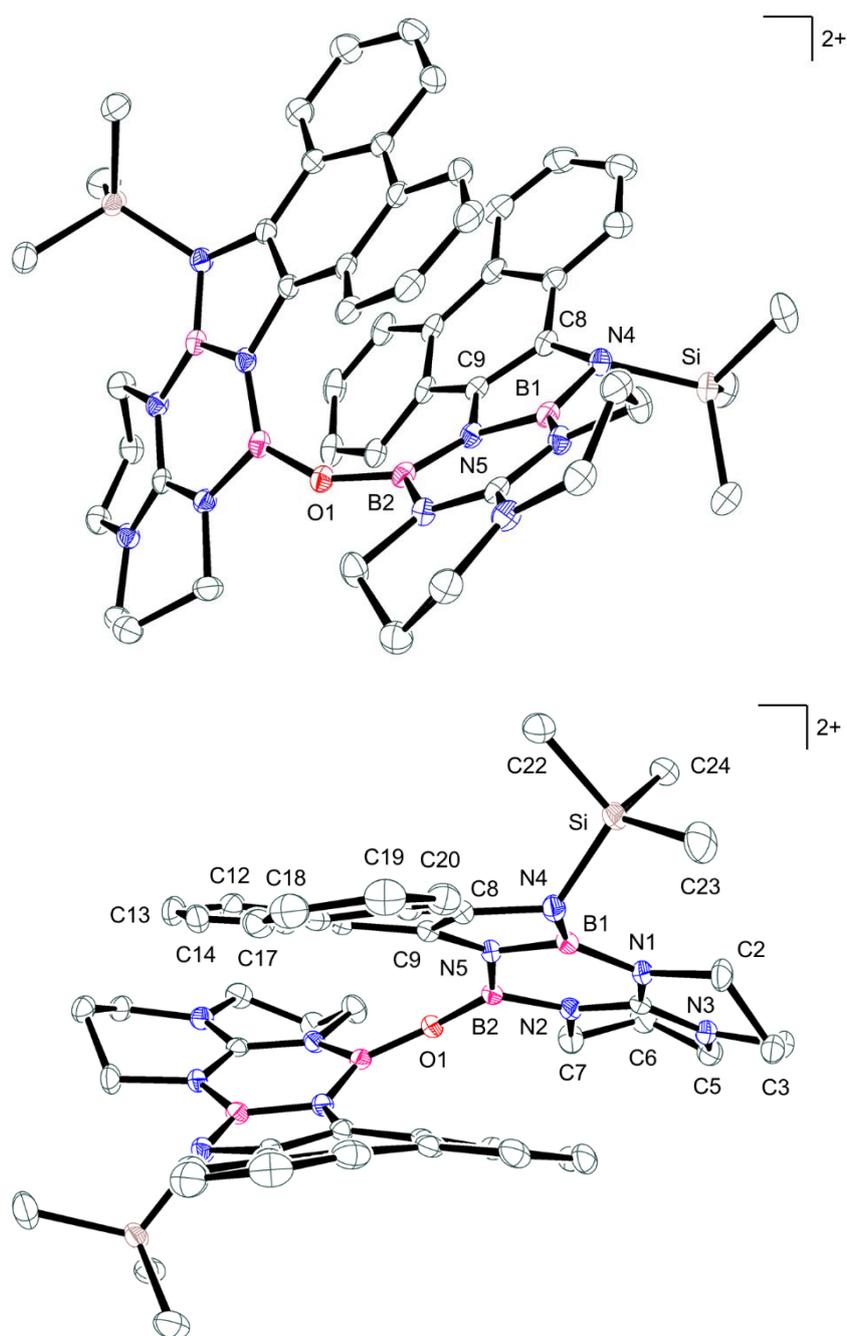


Abbildung 2.51 Festkörperstruktur von $[\{B_2(\mu\text{-hpp})(\text{pheN}_2\text{TMS})\}_2\text{O}][\text{OTf}]_2$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Anionen und der Wasserstoffatome verzichtet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Begründet durch das vorhandene Symmetrieelement $(1-x, y, 1/2-z)$ wird nur die Hälfte der relevanten Atome mit dem jeweiligen Element und Nummer gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B2–O1 1.3563(16), B2–N5 1.421(2), B2–N2 1.468(2), B1–N1 1.446(2), B1–N4 1.440(2), B1–N5 1.4405(19), C8–C9 1.366(2), C8–N4 1.4342(18), C9–N5 1.4120(18), N4–Si 1.7918(12), B2–O1–B2 148.15(18), N1–B1–N5 120.63(13), N2–B2–N5 115.47(13), B2–N5–B1–N4 168.81(12), N4–C8–C9–N5 7.67(16).

Die Insertion eines Sauerstoffatoms (vermutlich aus dem nicht komplett sauerstofffreien Lösungsmittel) in die B–B-Bindung belegt die bereits erwähnte hohe Oxidationsempfindlichkeit des kationischen Diamin-Addukts (vergleiche Schema 2.34). Alle Boratome in $[\{B_2(\mu\text{-hpp})(\text{pheN}_2\text{TMS})\}_2\text{O}][\text{OTf}]_2$ sind sp^3 -hybridisiert und weisen keinerlei

B–B-Bindungen auf. Obgleich die Struktur der rot-braunen Zielverbindung nicht röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte, verdeutlichen die N4–C8- (1.4342(18) Å) und N5–C9-Bindungsabstände (1.4120(18) Å) das Vorliegen einer Einfachbindung und damit, in Kombination mit der C8=C9-Doppelbindung (1.366(2) Å), die erfolgreiche Reduktion des Diimins durch **4**.

In diesem und letztem Kapitel wurde das duale Reaktivitätsmuster des Diboryl-Dikations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ präsentiert. In Abhängigkeit vom π -Charakter des σ -basischen organischen Substrats reagiert die Borspezies entweder als eine Lewis-Säure oder als eine Lewis-Säure und Elektronendonator zugleich. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich weiterhin mit diesem Phänomen, erweitert dieses jedoch um eine potenzielle Anwendung in makromolekularen Strukturen.

2.3.3 $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ als redox-aktiver Baustein für Makrozyklen

Organische Multielektronenakzeptoren und -donoren stellen eine wichtige und aktuell intensiv erforschte Klasse von Funktionsmaterialien dar, welche unter anderem in künstlichen Photosystemen, redox-aktiven molekularen Maschinen oder Ladungsspeichern eine Anwendung findet.^[228–230] Besonders bewährt hat sich hier die Verbindungsklasse der Cyclophane, die zum einen als oligokationische Spezies mit mehreren zugänglichen gemischtvalenten Zuständen vorliegen und zum anderen selbstassemblierende Eigenschaften nach der Einlagerung von π -elektronenreichen Gästen aufweisen.^[231–234] Der organische Ligand 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy), auch als Viologen bekannt, hat sich als ein geeigneter und vielversprechender Linker in einer Vielzahl kohlenstoffbasierter Makrozyklen etabliert. In Abbildung 2.52 ist eine Übersicht über die bereits literaturbekannten Beispiele von viologenhaltigen Cyclophanen mit aromatischen oder aliphatischen Einheiten dargestellt.

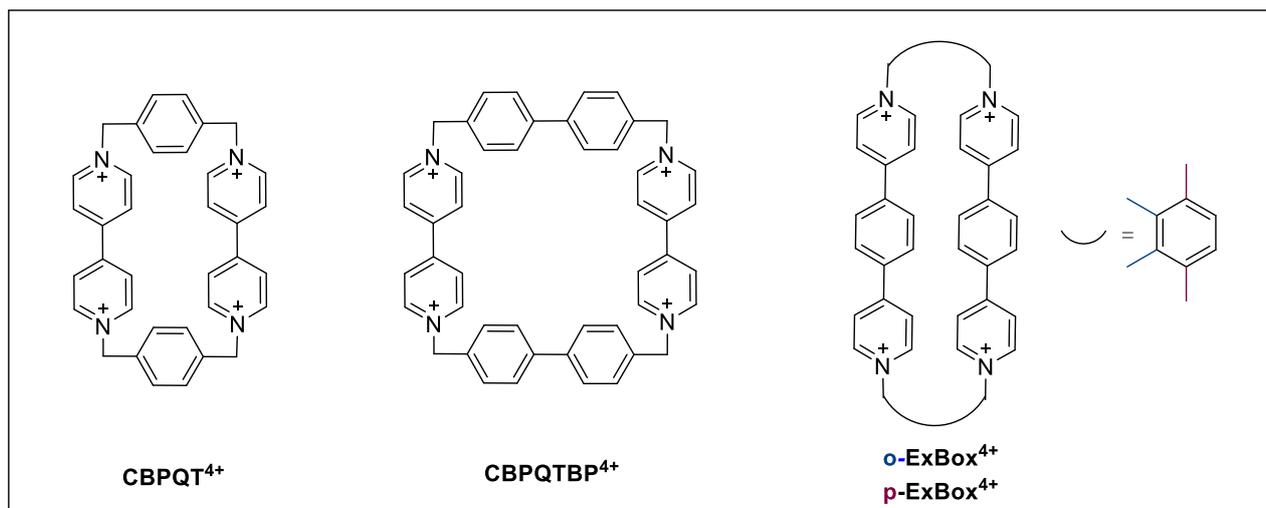


Abbildung 2.52 Beispiele für gut untersuchte kationische Bisviologen-Cyclophane: Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) (CBPQT⁴⁺), Cyclobis(paraquat-*p*-biphenylen) (CBPQTBP⁴⁺) und ExBox⁴⁺, ein System mit einem erweiterten Bipyridyl-Linker.^[235–238]

Motiviert durch die bereits diskutierte duale Reaktivität des Diboran-Dikations, welches gleichzeitig als Lewis-Säure und Elektronendonator reagieren kann, wurde das Reaktionsverhalten der Vorläuferverbindung $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) mit dem ebenso redox-aktiven 4,4'-Bipyridin untersucht. Im Rahmen der nachfolgenden Experimente sollten vor allem zwei Fragen geklärt werden: „Reagiert das Diboran-Dikation auf die bereits literaturbekannte Art und Weise zu einem linear aufgebauten Lewis-Säure-Base-Addukt

(siehe Abbildung 2.53)?“ und „Ist das Diboran-Dikation ein geeigneter Baustein für den Aufbau makrozyklischer Boracyclophan-Strukturen?“.

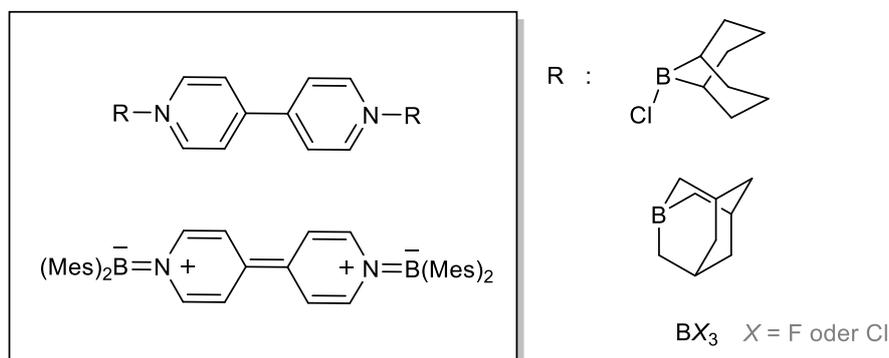


Abbildung 2.53 Literaturbekannte Vertreter boranfunktionalisierter 4,4'-Bipyridine: Lewis-Säure-Base-Addukte mit B^{III} -Verbindungen aus dem Jahr 1989 (oben) und ein Addukt an die $2e^-$ -reduzierte Form des Liganden (unten).^[239,240]

Die Umsetzung von $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) mit 4,4'-bpy wurde analog zu den bereits präsentierten Lewis-Säure-Base-Reaktionen in Dichlormethan durchgeführt. Hierfür wurden die beiden Edukte als Feststoffe in einem äquimolaren Verhältnis vorgelegt und das Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich zunächst für wenige Sekunden dunkelviolett, um anschließend zu einer dunkelgrünen Suspension zu werden. Diese wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das entstandene orange trübe Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan überschichtet. Bereits nach wenigen Stunden bildeten sich die ersten, dunkelroten Kristallite, deren Wachstum nach ca. fünf Tagen abgeschlossen war (siehe Abbildung 2.54). Die gebildeten Kristalle wurden unter einem Mikroskop von hellgelbem, amorphem Nebenprodukt getrennt und unter vermindertem Druck getrocknet.

Die Molekülstruktur, der in 31% Ausbeute erhaltenen Produktkristalle konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden und zeigt die Bildung eines tetrakationischen Boracyclophans **21** in Form des Salzes $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4 \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ an (siehe Abbildung 2.54). Begründet durch die Fehlordnung der Triflat-Gegenionen und des cokristallisierenden Lösungsmittels war es nicht möglich, einen ausreichenden Datensatz und eine publizierbare Struktur zu erhalten. Auf die Angabe und Diskussion der Bindungsabstände wird daher an dieser Stelle verzichtet. Da die vermessenen Kristalle ein relativ schwaches Streuverhalten zeigten und sich daraus eine schlechte Strukturauflösung ergibt, bleibt es ebenso unklar, wie viele Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind. Nach Trocknen der Verbindung unter vermindertem Druck wurde eine passende elementaranalytische

hpp- und aromatischen Signalen. Die aromatischen ^{13}C -Kerne sind in Acetonitril- d_3 anhand der Peaks bei $\delta = 145.7, 145.2$ und 125.9 ppm zu erkennen.

Im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum von **21**[OTf] $_4$ liegt das Basissignal des Spektrums bei $m/z = 759.3147$ mit einem klar erkennbaren B $_2$ -Isotopenmuster und ist dem Fragment $[\{B(\mu\text{-hpp})(4,4'\text{-bpy})\}_2(\text{OTf})]^+$ zuzuordnen. Das intakte Boracyclophan **21** konnte hingegen als Dikation mit zwei Triflat-Gegenionen ($[\mathbf{21}(\text{OTf})_2]^{2+}$) bei $m/z = 603.2457$ (92%) sowie als die monokationische Spezies $[\mathbf{21}(\text{OTf})_3]^+$ bei $m/z = 1355.4485$ (11%) detektiert werden. Ein Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Isotopenmuster ist in Abbildung 2.55 dargestellt.

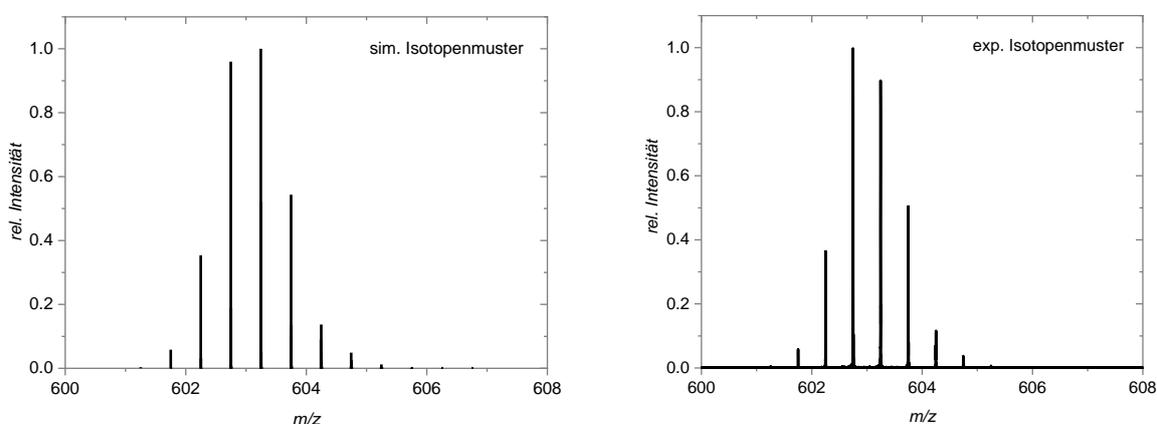


Abbildung 2.55 Simuliertes Isotopenmuster von $[\mathbf{21}(\text{OTf})_3]^+$ (links) und der entsprechende Ausschnitt aus dem experimentellen HR-ESI $^+$ -Massenspektrum (rechts).

Der bereits geschilderte interessante Farbverlauf während der Reaktion (von dunkelviolett über dunkelgrün nach orange) deutet auf einen von der gewöhnlichen Lewis-Säure-Base-Adduktbildung abweichenden Reaktionsmechanismus hin. Während eine violette bis blaue Färbung typisch für das einfach reduzierte Viologenradikal ist, hat das Lewis-Säure-Base-Addukt **21** eine orange Farbe in Dichlormethan.^[241] Um die Anwesenheit einer radikalischen Zwischenstufe zu überprüfen, wurde ein EPR-Spektrum der Reaktionslösung direkt nach Zusammengabe beider Edukte aufgenommen. Dieses zeigt ein Signal mit einem g -Wert von 2.0007 und ist somit wie vermutet einem organischen Radikal zuzuordnen (siehe Abbildung 2.56). Eine weitere Farbänderung von dunkelgrün zu orange findet bereits nach 10-minütigem Rühren an Luft statt (siehe Abbildung 2.56). Im EPR-Spektrum dieser Suspension verschwindet das Signal des organischen Radikals und die Reaktion ist abgeschlossen. Wird das Reaktionsgemisch gleich lang unter Schutzgasatmosphäre gerührt, so ist nach Ablauf dieser Zeit noch keine Farbänderung erkennbar.

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass ein Elektronentransfer vom elektronenreichen Diboran-Dikation auf den organischen Elektronenakzeptor stattfindet. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von 2,2'-Bipyridin (sofortige Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts) und 4,4'-Bipyridin beruht auf deren unterschiedlichen Redoxpotentialen. Während 2,2'-bpy sich durch einen $E_{1/2}$ -Wert von -1.59 V (vs. Kalomel-Elektrode) auszeichnet, ist das Redoxpotential von 4,4'-bpy mit $-1,31$ V um 0.28 V höher und der organische Ligand einfacher zu reduzieren.^[242]

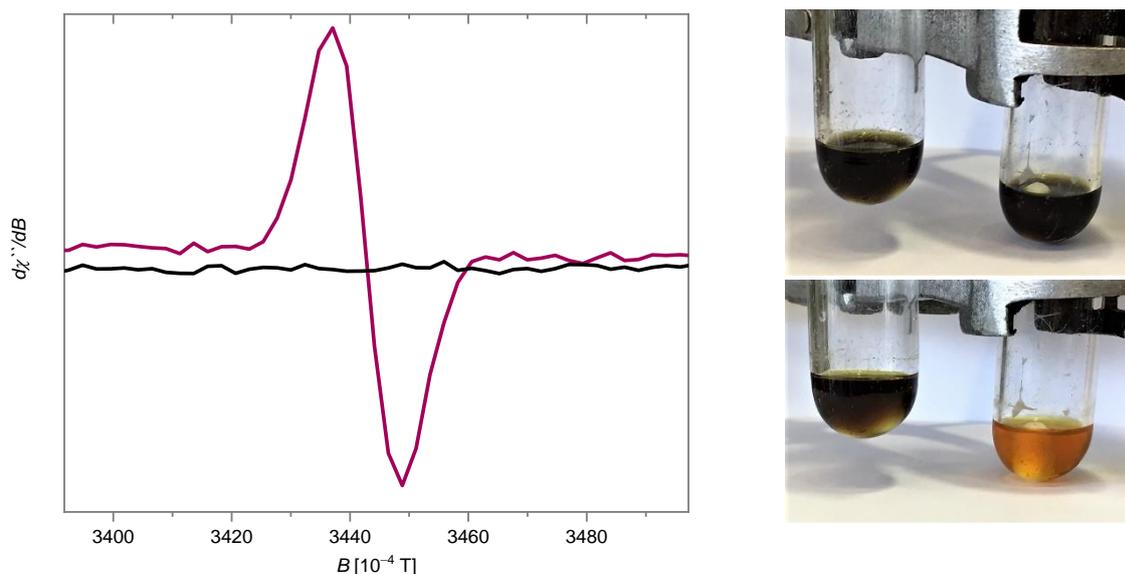


Abbildung 2.56 Links: EPR-Spektrum (25 °C, ~9.63 GHz, X-Band) des Reaktionsgemischs in Dichlormethan direkt nach Zusammengabe beider Edukte unter Schutzgas (violette Kurve) und das EPR-Spektrum desselben Ansatzes nach 30 min Rühren an Luft (schwarze Kurve). Rechts: Fotos der Reaktionsansätze direkt nach Zusammengabe der Edukte (oben) und Fotos der Reaktionsansätze nach 10 min unter Schutzgas bzw. an Luft. Der Reaktion im linken Schlenkrohr wurde als Referenz unter Schutzgas gerührt.

Als Erklärung wird ein Mechanismus postuliert, bei dem zunächst das *in situ* erzeugte Diboran-Dikation den organischen Liganden reduziert und dieser im nächsten Schritt vom Luftsauerstoff zurückoxidiert wird. Diese Hypothese wird zusätzlich durch röntgenkristallographische Messungen gestützt, denn neben den roten Produktnadeln konnten vereinzelt orange Kristalle der noch unvollständig oxidierten Verbindung $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_2[OTf]_3$ gefunden werden. Aufgrund der fehlgeordneten Triflat-Gegenionen war es jedoch auch in diesem Fall nicht möglich einen ausreichenden Datensatz für eine publizierbare Kristallstrukturlösung zu erhalten.

Um das Problem der schlechten Kristallqualität von $\mathbf{21}[OTf]_4$ zu umgehen, wurden die Anionen mittels einer Metathese mit vier Äquivalenten $Na[B(C_6F_5)_4]$ ausgetauscht. Dafür wurde das Triflat-Salz in Dichlormethan gelöst und mit einer Suspension des Natrium-

tetrakis(pentafluorophenyl)borats im selben Lösungsmittel versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Filtrat mit *n*-Pentan überschichtet und bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die in 19% Ausbeute erhaltenen orangen Plättchen wurden röntgenkristallographisch charakterisiert und als die Zielverbindung **21** $[B(C_6F_5)_4]_4 \cdot 4\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ identifiziert (siehe Abbildung 2.57). Das Boracyclophan kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einer berechneten Dichte von $1.748\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die experimentellen B–B-Bindungslängen liegen mit $1.728(8)$ und $1.724(8)$ Å im Bereich einer typischen B–B-Einfachbindung.

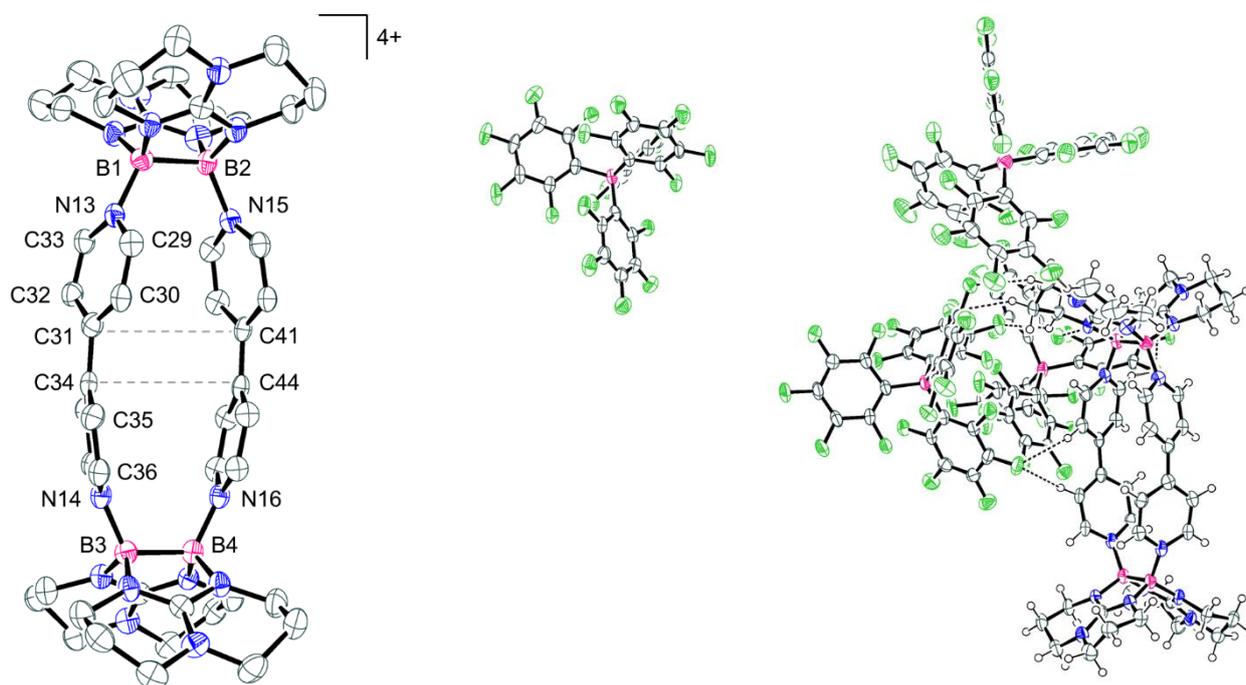


Abbildung 2.57 Festkörperstruktur von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_2[B(C_6F_5)_4]_4$ (**21** $[B(C_6F_5)_4]_4$). Gezeigt sind das Tetrakation **21** (links) und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen in der gesamten asymmetrischen Einheit (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Anionen und der Wasserstoffatome in der linken Struktur verzichtet und nur eine der zwei fehlgeordneten hpp-Einheiten gezeigt. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in $^\circ$): B1–B2 1.728(8), B3–B4 1.724(8), B1–N13 1.587(7), B2–N15 1.575(7), B3–N14 1.594(7), B4–N16 1.603(7), N13–C33 1.345(6), N13–C29 1.363(6), N14–C36 1.352(6), C31...C41 4.0266(1), C34...C44 4.0335(1), N14–B3–B4 115.7(4), C33–N13–C29–C30 6.5(7).

Der verhältnismäßig geringe Abstand zwischen den Boratomen führt zu einer starken Annäherung der beiden 4,4'-Bipyridyl-Linker mit $4.0266(1)$ (C31...C41) bzw. $4.0335(1)$ Å (C34...C44) und ist in guter Übereinstimmung mit dem quantenchemisch berechneten Wert von 3.866 Å (B3LYP-D3/def2-TZVPP). Eine ähnlich nahe Anordnung der Viologen-Einheiten wurde bereits in der Literatur für das verwandte *o*-ExBox $^{4+}$ -System beobachtet (3.5 Å, vergleiche Abbildung 2.52).^[243] Das am besten untersuchte 4,4-bpy-basierte Cyclophan CBPQT $^{4+}$ (vergleiche Abbildung 2.52) weist hingegen mit 6.8 Å eine weit größere Separation

der π -Systeme auf.^[244] Bedingt durch die Sterik und die hohe intramolekulare Spannung in **21** ergibt sich im Gegensatz zur Festkörperstruktur des verwandten Methylviologens eine leichte Verdrillung der 4,4'-bpy-Linker sowie ein von Planarität abweichender Torsionswinkel von $6.5(7)^\circ$ (\angle C33–N13–C29–C30).^[245]

Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **21** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4$ in Acetonitril- d_3 findet sich neben dem stark verbreiteten Signal des Tetrakations bei $\delta = 4.17$ ppm ein scharfer Peak des Anions bei $\delta = -16.71$ ppm. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopischen Daten des Kations in Dichlormethan- d_2 stimmen erwartungsgemäß mit denen des Triflat-Salzes überein. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Substanz zeigt drei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -132.99$, -163.07 und -167.20 ppm, welche den literaturbekannten Werten für das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion entsprechen.^[246]

Im HR-ESI $^+$ -Massenspektrum der Verbindung lässt sich ein Signal bei $m/z = 1133.2761$ (39%) mit einem eindeutigen B $_4$ -Isotopenmuster detektieren. Dieses entspricht der dikationischen Spezies $[\mathbf{21}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2]^{2+}$. Ein Vergleich zwischen simuliertem und experimentellem Isotopenmuster des genannten Signals ist in Abbildung 2.58 dargestellt. Wurde ein Massenspektrum des orangen Öls vor der Kristallisation aufgenommen, so konnte zusätzlich ein intensives Signal bei $m/z = 868.2628$ beobachtet und dem gemischtanionischen Fragment $[\mathbf{21}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{OTf})]^{2+}$ zugeschrieben werden.

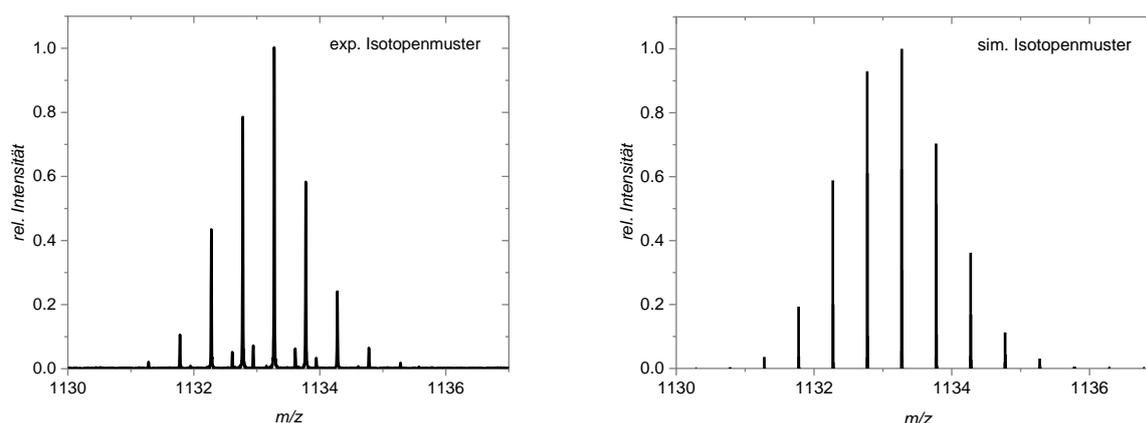


Abbildung 2.58 Experimentelles (links) und simuliertes (rechts) Isotopenmuster von $[\mathbf{21}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2]^{2+}$ aus einem HR-ESI $^+$ -Massenspektrum, welches in einer verdünnten DCM-Lösung gemessen wurde.

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Viologen-Kationen wurde in der Literatur bereits ausführlich untersucht.^[236,247] Begründet durch die intensive Farbigkeit von **21** $[\text{OTf}]_4$ und die Elektronendonoreigenschaft der verbrückenden Diboryl-Einheit wurde,

neben den in der Literatur als Methode der Wahl etablierten CV-Messungen, eine UV-Vis-spektroskopische Untersuchung durchgeführt. Letztere soll Auskunft über einen möglichen Ladungstransfer zwischen der elektronenreichen Diboryl-Einheit und dem organischen Liganden geben. Das in Dichlormethan erhaltene Absorptionsspektrum ist in Abbildung 2.59 zu sehen.

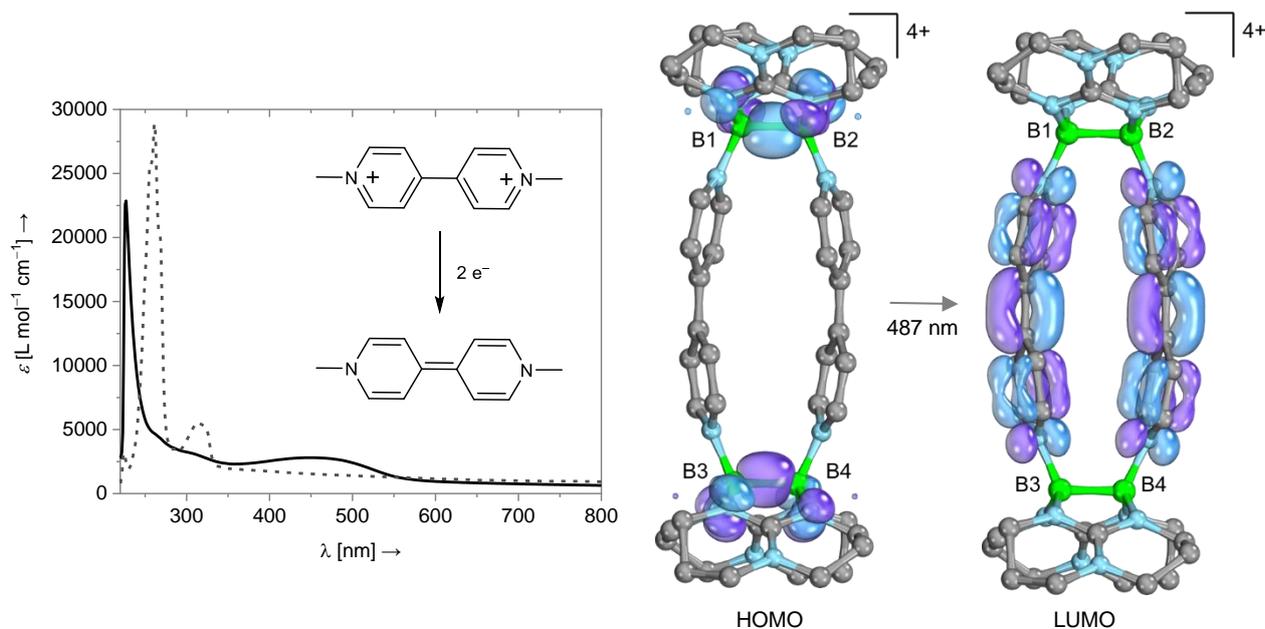


Abbildung 2.59 Links: UV-Vis-Spektrum von $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ in DCM bei Raumtemperatur (—), $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 397 ($2,0 \cdot 10^4$), 251 ($3,4 \cdot 10^4$) nm und das UV-Vis-Vergleichsspektrum von 4,4'-Bipyridin (---). Rechts: Lewis-Strukturen des verwandten Methylviologens vor und nach der $2e^-$ -Reduktion.

Das Spektrum enthält eine breite Bande im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$ sowie eine klar definierte Absorption mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$. Ein Vergleich mit dem Kohlenstoffanalogon Methylviologen (MV^{2+} , siehe Abbildung 2.59) zeigt einen verblüffenden Zusammenhang auf. Für das verwandte Dikation MV^{2+} wird in der Literatur von einer einzigen intensiven Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 257 nm ^[248,249] berichtet, einem Wert der erstaunlich nah an dem experimentell bestimmten Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$) von $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ liegt. *Braterman et al.* untersuchten ferner die Reduktion des Methylviologens und stellten dabei fest, dass das UV-Vis-Spektrum der zweifach reduzierten Verbindung MV (siehe Abbildung 2.59) nur ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$ aufweist.^[250] Auch diese Wellenlänge stimmt sehr gut mit dem für das Boracyclophan erhaltenen Messwert ($\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$) überein, sodass ein Ladungstransfer von der elektronenreichen Diboryl-Einheit auf den 4,4'-Bipyridin-Linker postuliert werden kann.

2 Ergebnisse und Diskussion

Um einen tiefgehenden Einblick in die Art und Stärke der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der organischen Linker zu erhalten, wurden Cyclovoltammogramme in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität aufgenommen (siehe Abbildung 2.60).

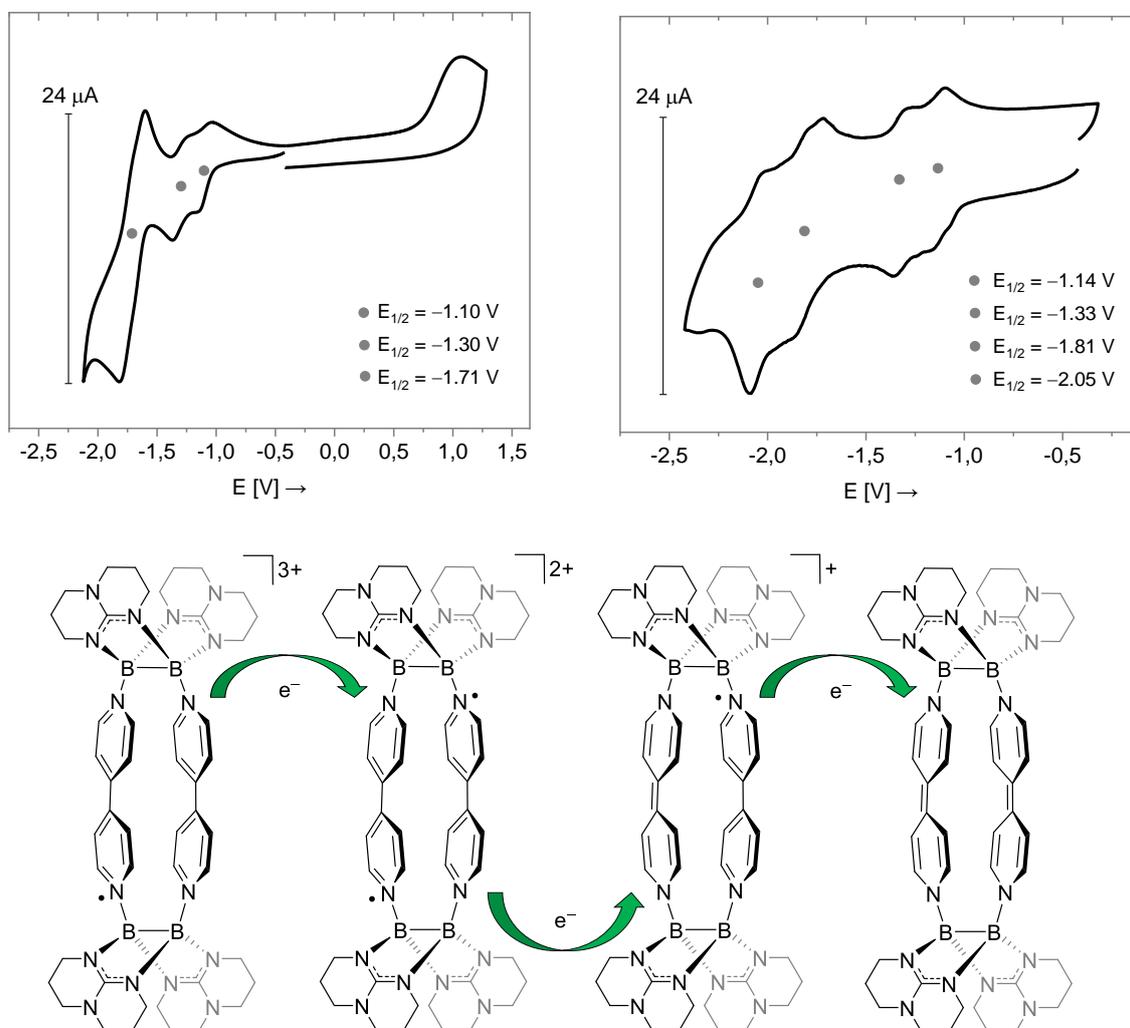


Abbildung 2.60 Cyclovoltammogramme von $21[\text{OTf}]_4$ in DCM (oben links) und MeCN (oben rechts). Die Messungen wurden bei $T = 298 \text{ K}$ und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (in DCM) bzw. $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (in MeCN) durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine $0.1 \text{ M } [(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ -Lösung. Die erhaltenen Potentialwerte wurden auf das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) referenziert. Die Lewis-Strukturen möglicher Zwischenstufen sind ausgehend von dem einfach reduzierten Radikaltrikation unten dargestellt. In Analogie zum verwandten CBPQT^{4+} wird nach der ersten $2e^-$ -Reduktion ein dikationisches Diradikal postuliert.^[251,252]

Da das Boracyclophan 21 zwei bpy^{2+} -Fragmente beinhaltet, ist somit von einer Reduktion in bis zu vier Eielektronenschritten auszugehen.^[238] Das Cyclovoltammogramm einer Dichlormethan-Lösung von $21[\text{OTf}]_4$ (siehe Abbildung 2.60, oben links) zeigt drei Redoxwellen, wovon zwei bei $E_{1/2} = -1.10$ und -1.30 V jeweils einem reversiblen $1e^-$ -Reduktionsprozess zugeschrieben werden können. Diese beiden Schritte werden von

einer reversiblen $2e^-$ -Reduktion bei $E_{1/2} = -1.71$ V gefolgt, sodass am Ende eine neutrale Spezies vorliegt. Ein Vergleich des gemessenen CV-Spektrums mit dem literaturbekannten Spektrum von $MVCl_2$ zeigt einige Unterschiede. Während für das Methylviologen zwei reversible $1e^-$ -Reduktionsschritte bei $E_{1/2} = -0.76$ und -1.18 V beobachtet wurden,^[253] ruft die Koordination des Borzentrums eine Verschiebung der $E_{1/2}$ -Werte zu negativeren Potentialwerten hervor. Des Weiteren lässt sich eine Aufspaltung der ersten $2e^-$ -Reduktion in zwei $1e^-$ -Prozesse feststellen. Eine zusätzliche Aufspaltung des zweiten $2e^-$ -Reduktionsschritts konnte im Cyclovoltammogramm einer Acetonitril-Lösung realisiert werden (siehe Abbildung 2.60, oben rechts). Ein solches Phänomen wurde bereits in der Literatur für die kohlenstoffbasierten Cyclophane wie *o*-ExBox⁴⁺ oder CBPQT⁴⁺ diskutiert und ist ein geeignetes Maß, um die Stärke der π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Systemen einzuschätzen. Die in Acetonitril beobachteten Separationen der Redoxwellen von 190 mV (1. Reduktionsschritt) bzw. 230 mV (2. Reduktionsschritt) sind möglicherweise auf die Rigidität des Cyclophangerüsts und den daraus resultierenden sterischen bzw. elektronischen Anspruch zurückzuführen.^[238] Die verhältnismäßig großen Potentialdifferenzen zwischen den Redoxprozessen sprechen für eine signifikante elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Viologen-Einheiten. Im Fall des bereits diskutierten *o*-ExBox⁴⁺-Cyclophans, mit einem Abstand von 3.5 Å zwischen den π -Systemen, beträgt die Wellenaufspaltung der zwei Reduktionsschritte 516 mV.^[243] Das analoge Molekül mit zwei 4,4'-bpy-Linkern (CBPQT⁴⁺) und einer größeren räumlichen Separation von 6.8 Å weist nur zwei $2e^-$ -Redoxvorgänge auf.^[244,254] Damit einhergehend lässt sich eine intramolekulare π -Wechselwirkung ausschließen. Basierend auf diesen Erkenntnissen kann die Stärke der elektronischen Wechselwirkung in **21** zwischen die von *o*-ExBox⁴⁺ und CBPQT⁴⁺ eingeordnet werden. Diese Beobachtung wird zusätzlich durch den röntgenkristallographisch ermittelten Abstand der 4,4'-bpy-Einheiten von 4.0 Å unterstützt, der zwischen den 3.5 und 6.8 Å für die beiden anderen Cyclophane liegt.

Motiviert durch die in den CV-Spektren beobachtete Reversibilität der Redoxvorgänge wurde eine chemische $2e^-$ -Reduktion des Tetrakations **21** versucht. In Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift wurde **21**[OTf]₄ in Acetonitril gelöst und mit einem Überschuss an frisch aktiviertem Zinkpulver versetzt.^[236] Während der Reaktion konnte ein leichter Farbwechsel von orange zu orange-braun beobachtet werden. Nichtsdestotrotz konnten nach der Abtrennung des überschüssigen Zinkpulvers und Übersichten des Filtrats mit Diethylether ausschließlich die Kristalle der nicht reduzierten Ausgangsverbindung

gewonnen werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das gewünschte dikationische Diradikal, dessen Standardelektrodenpotential bei $E^0 = -0.71 \text{ V}$ liegt, bereits von den geringsten Sauerstoffmengen zurück zum Edukt oxidiert wurde. Um ein besseres Verständnis für den Reaktionsmechanismus und die dabei entstehenden Nebenprodukte zu bekommen, wurde die Zusammensetzung der Mutterlauge, aus der die roten Kristalle von $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ gebildet wurden, näher untersucht. Nachdem die Lösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt wurde, konnte die Bildung vereinzelter gelber Plättchen festgestellt werden. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Farbe und Form der Kristalle ließen sich letztere unter dem Mikroskop von $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ trennen und röntgenkristallographisch untersuchen (siehe Abbildung 2.61 b)). Die Röntgenstrukturanalyse offenbarte eine reproduzierbare Entstehung des octakationischen Tetramers $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4\text{'-bpy})]_4[\text{OTf}]_8$, welches formal ein Dimer des Hauptprodukts $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ darstellt (siehe Abbildung 2.61 a)).

Ähnlich zu $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4$ macht sich auch im Fall des Octakations die bereits diskutierte ausgeprägte Fehlordnung der Triflat-Anionen bemerkbar. Eine rapide Intensitätsabnahme mit zunehmender Auflösung, ebenso wie die konformationelle Flexibilität der hpp-Substituenten, erschwerten die Strukturlösung zusätzlich. Die Indizierung der Daten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ermöglichte zwar eine Aufklärung der Bindungssituation im Kation, konnte jedoch keine publizierbaren Übereinstimmungsfaktoren liefern. Bedingt durch die verhältnismäßig große Kavität des Tetramers ist eine Einlagerung von Gast-Molekülen sehr wahrscheinlich. Die innerhalb des Makrozyklus verbleibende Restelektronendichte konnte hierbei einigen Wassermolekülen zugeschrieben werden, welche jedoch durch den Einsatz eines geeigneten π -elektronenreichen Gastes möglicherweise verdrängt werden könnten. Eine Lewis-Struktur des Makrozyklus kann der Abbildung 2.62 entnommen werden.

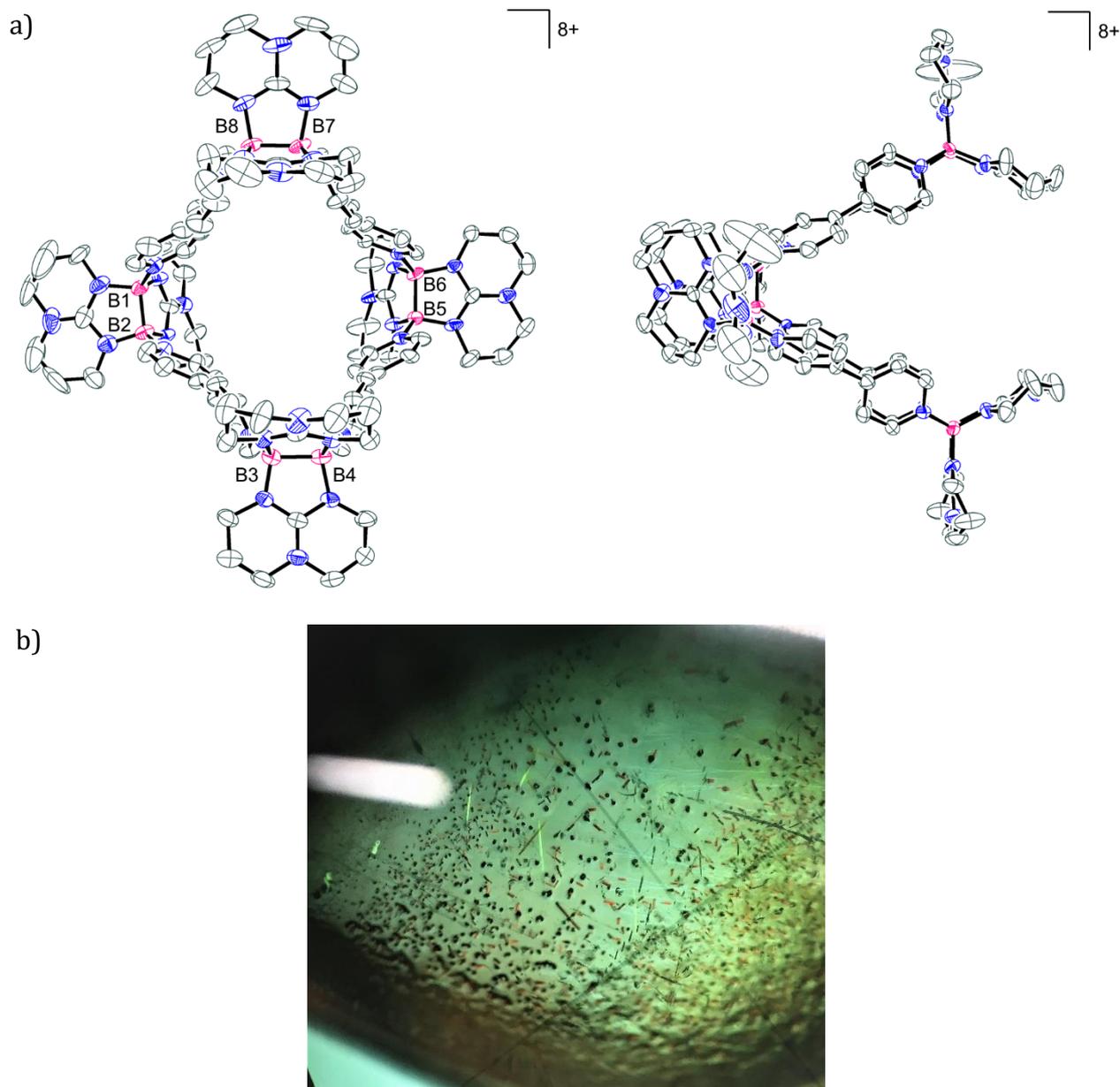


Abbildung 2.61 a) Festkörperstruktur des kristallisierten Nebenprodukts $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_4[\text{OTf}]_8$ aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome und Anionen in der Abbildung weggelassen und die Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Aufgrund unzureichender Datenqualität wird auf die Angabe exakter Bindungsparameter verzichtet. b) Mikroskopaufnahme der gebildeten Kristalle. Es sind zwei unterschiedliche Morphologien zu erkennen: rote Quader ($[\mathbf{21}[\text{OTf}]_4]$) und gelbe Plättchen ($[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_4[\text{OTf}]_8$).

Die gezielte Herstellung des Tetramers stellt eine große synthetische Herausforderung dar, welche bisher nicht realisiert werden konnte. Die im Rahmen dieser Arbeit versuchten Templatsynthesen mit Zugabe von 2-Bromo-1,3,5-trimethylbenzol, C_{60} -Fulleren oder 1,2-Dimethoxybenzol^[255] führten dennoch zur bevorzugten Bildung des dimeren Tetrakations.

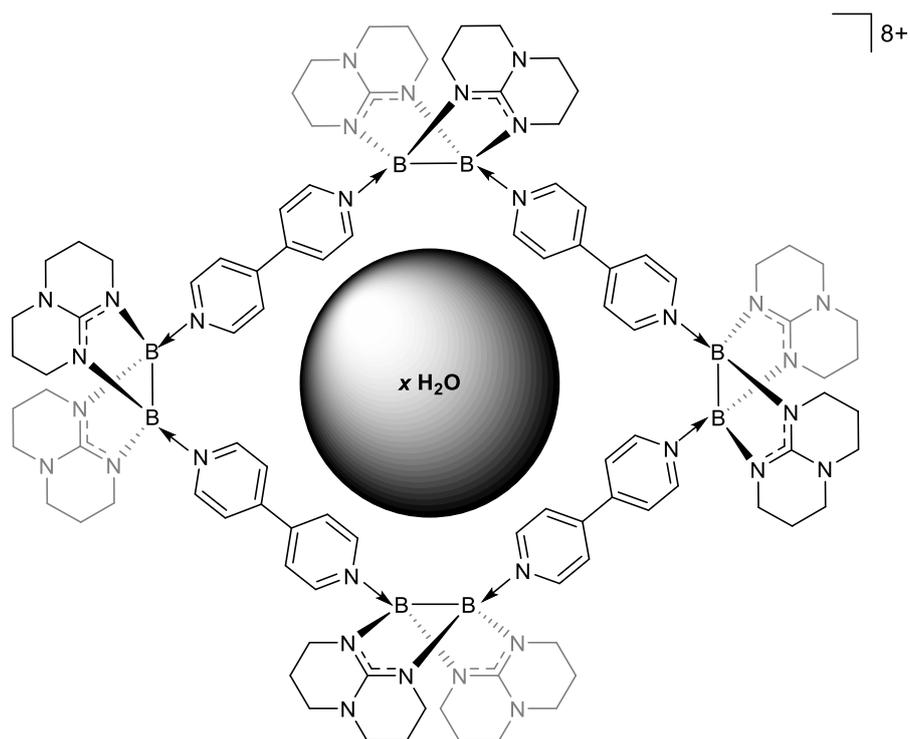


Abbildung 2.62 Lewis-Struktur des kristallisierten Octakations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_4[\text{OTf}]_8$. Der von eingelagerten Wassermolekülen erfüllte Hohlraum ist symbolisch mit einer Kugel gekennzeichnet.

NMR-spektroskopische Untersuchungen eines äquimolaren Reaktionsgemischs aus $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 4,4'-Bipyridin konnten keinen klaren Beweis für ein Gleichgewicht zwischen **21** und der tetrameren Spezies bei Raumtemperatur liefern. Im HR-ESI⁺-Massenspektrum, welches nach Refluxieren von **21** $[\text{OTf}]_4$ in Dichlormethan aufgenommen wurde, ließen sich dennoch Spuren des Octakations zusammen mit fünf Triflat-Gegenionen bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/z = 853.6504$ detektieren (siehe Abbildung 2.63 a)).

Neben dem genannten $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_4[\text{OTf}]_5^{3+}$ -Tetramer wurden im selben Spektrum geringe Mengen des trimeren $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_3[\text{OTf}]_4^{2+}$ bei $m/z = 978.8510$ ($m/z_{\text{ber}} = 978.8463$) und des pentameren $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_5[\text{OTf}]_7^{3+}$ bei $m/z = 1104.3863$ ($m/z_{\text{ber}} = 1104.7131$) nachgewiesen (siehe Abbildung 2.63 b) und c)).

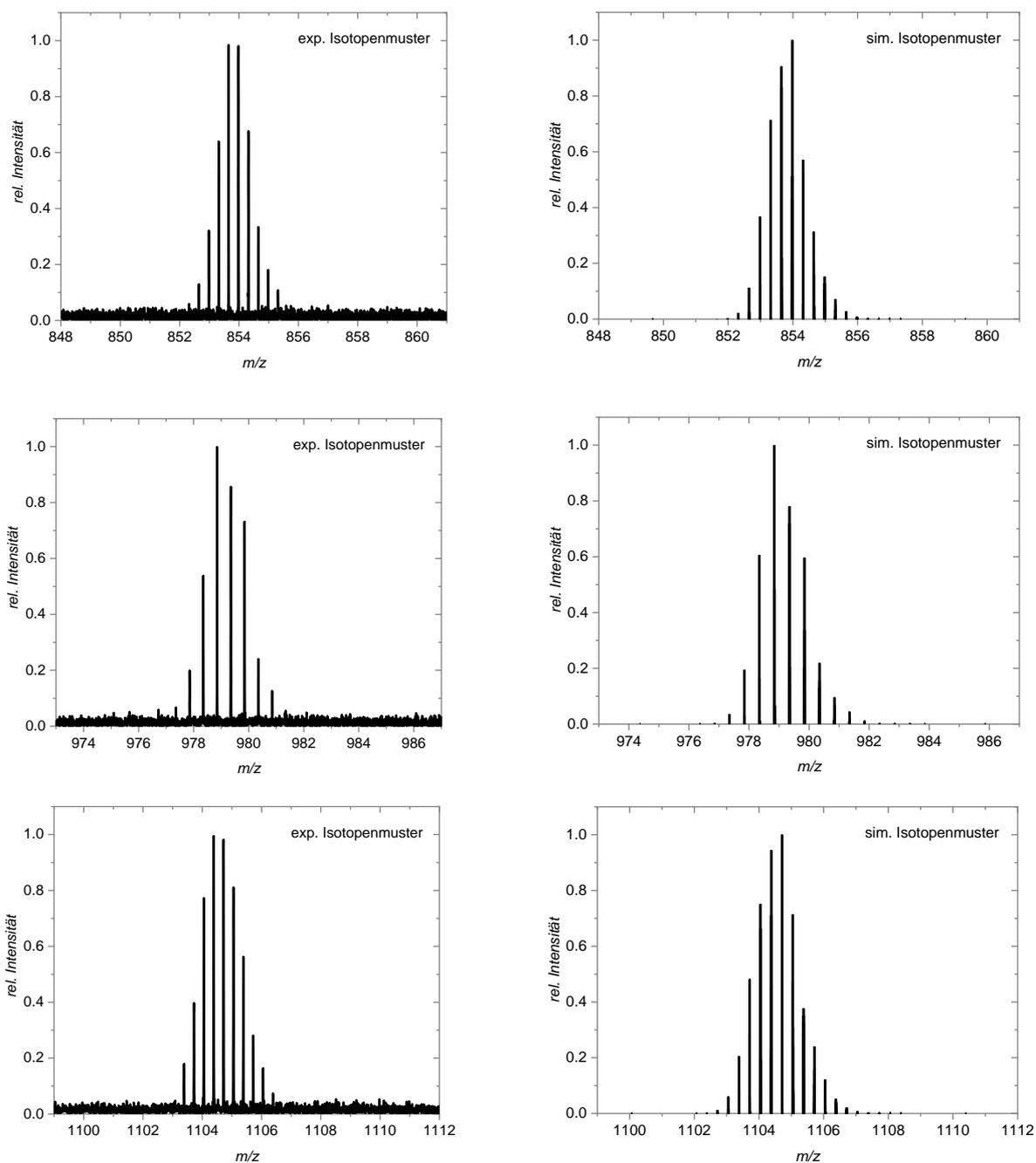


Abbildung 2.63 HR-ESI⁺-Massenspektrum einer verdünnten DCM-Lösung von **21**[OTf]₄ nach dem Heizen: experimentelle (links) und simulierte (rechts) Isotopenmuster der Makrozyklen a) $[[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})\}_4][\text{OTf}]_5]^{3+}$, b) $[[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})\}_3][\text{OTf}]_4]^{2+}$ und c) $[[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})\}_5][\text{OTf}]_7]^{3+}$.

Um einen tiefgehenden Einblick in die Redoxchemie des Bistriflatodiborans $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) zu gewinnen, wurde dessen Reaktionsverhalten gegenüber dem 4,4'-Bipyridin nah verwandtem 1,4-Diazin (Pyrazin) untersucht.^[256] Dies wurde einerseits durch das Redoxpotential des Aromaten motiviert, welches mit $E_{1/2} = -1.57$ V (vs. Kalomel-Elektrode)^[242] zwischen den Werten von 2,2'- und 4,4'-bpy liegt, und andererseits mit der vielversprechenden literaturbekannten Koordinationschemie des

reduzierten Pyrazins an Borzentren begründet. Letztere wurde hauptsächlich von der Arbeitsgruppe um *W. Kaim* erforscht und um die schweren Homologen der 3. Hauptgruppe erweitert. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.64 zu sehen. Die Synthese aller dargestellten Moleküle geht von einem bereits reduzierten Phenazingerüst aus. Ein Elektronentransfer von der Boran-Einheit auf den organischen Liganden wurde hingegen in der Literatur bisher nicht berichtet.

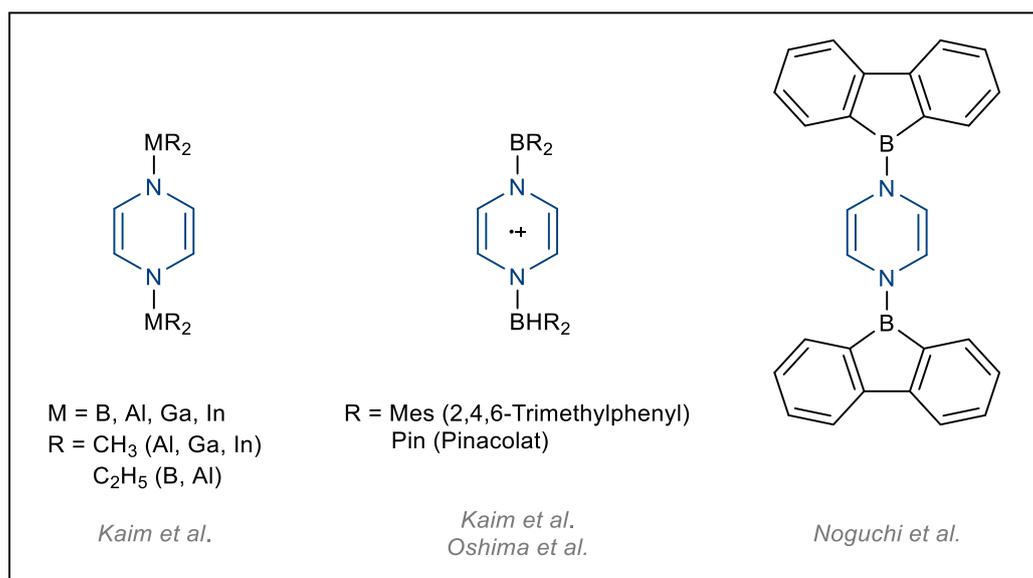
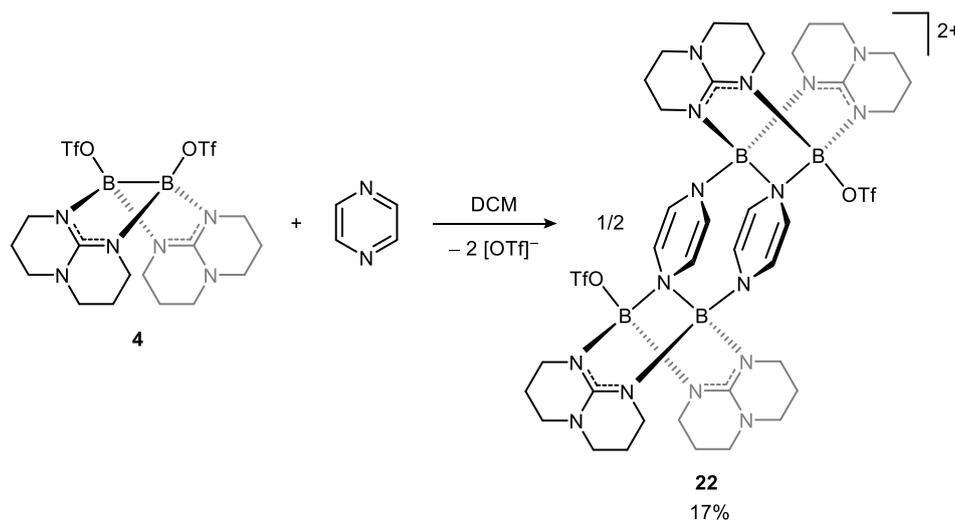


Abbildung 2.64 Lewis-Strukturen literaturbekannter Koordinationsverbindungen des reduzierten Pyrazins mit Borverbindungen und den schwereren Homologen der Borgruppe.^[240,257–259]

Für die Umsetzung von $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) mit Pyrazin wurden beide Edukte äquimolar in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt und mit entgastem trockenem Dichlormethan versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort rot-braun und wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Überschichten des Reaktionsgemischs mit *n*-Pentan konnten neben einem rot-braunen schwerlöslichen Feststoff orange einkristalline Plättchen gewonnen werden. Die Röntgenstrukturanalyse des Produkts bestätigte die Koordination der Diboryl-Einheit mit gleichzeitiger Reduktion des aromatischen Systems entsprechend Schema 2.35. Ähnlich wie in der Reaktion mit 4,4'-Bipyridin wird die Komplexierung des Lewis-aciden Borzentrums von einem $2e^-$ -Transfer aus der B–B-Bindung ($\text{B}^{\text{II}} \rightarrow \text{B}^{\text{III}}$) und anschließender Dimerisierung zum zyklischen Tetraboran $\{[\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2(\text{pyr})(\text{OTf})_2[\text{OTf}]_2$ (**22** $[\text{OTf}]_2$) begleitet.



Schema 2.35 Darstellung von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(\text{pyr})(\text{OTf})\}_2[\text{OTf}]_2$ (**22** $[\text{OTf}]_2$) durch Umsetzung des elektronenreichen Bistriflatodiborans **4** mit einem Äquivalent Pyrazin (pyr) in DCM.

Der in 17% Ausbeute isolierte dikationische Makrozyklus kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Abbildung 2.65). Mit einem experimentell ermittelten $B \cdots B$ -Abstand von $2.453(5) \text{ \AA}$ kann eine erfolgreiche Oxidation der Diboryl-Einheit und die damit einhergehende Spaltung der $B-B$ -Bindung bewiesen werden. Die sich nun infolge des Elektronentransfers ergebende Elektronenlücke am Borzentrum wird durch die Anlagerung von zwei reduzierten Pyrazinliganden gefüllt. Ein ähnliches Koordinationsmuster wurde bereits in der Vergangenheit für die Umsetzung des Bistriflatodiborans **4** mit dem π -aciden 3,5-Bis-*tert*-butyl-1,2-benzochinon beobachtet.^[172] Auch hier kam es zur Reduktion des organischen Substrats und der Einlagerung des π -donierenden Atoms (Sauerstoff bzw. Stickstoff) zwischen die beiden Borzentren. In der Kristallstruktur wird die Reduktion der Pyrazin-Linker anhand deren Planaritätsverlust und der resultierenden Wannenkonformation deutlich. Der experimentell bestimmte Torsionswinkel $\sphericalangle C16-N8-C17-C18$ beträgt $10.1(5)^\circ$ und spricht erwartungsgemäß für den Verlust der Aromatizität. Die Verfügbarkeit von 8 π -Elektronen durch zwei $C=C$ -Bindungen und zwei freie Stickstoff-Elektronenpaare in potentiell zyklischer Konjugation macht die organischen Linker zu einem heteroatommodifizierten Anti-Hückel-System ($4n \pi$ -Elektronen).^[260] Die von *W. Kaim* publizierten MNDO-Rechnungen der $2e^-$ -reduzierten H-substituierten Stammverbindung 1,4-Dihydropyrazin (pyrH_2) sagen eine schwach ausgeprägte C_{2v} -Wannenkonformation als Energieminimum voraus und sind daher in guter Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Festkörperstruktur von

$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pyr})(\text{OTf})]_2^{2+}$.^[261] Mit einem Abstand von ca. 3.04 Å zwischen den beiden Pyrazinlinkern ($d(\text{C15}\cdots\text{C17})$ bzw. $d(\text{C16}\cdots\text{C18})$) entsteht ein geeigneter Hohlraum für die künftige Einlagerung kleiner Moleküle und somit für grundlegende Untersuchungen der elektronischen π - π -Interaktionen in antiaromatischen Systemen.

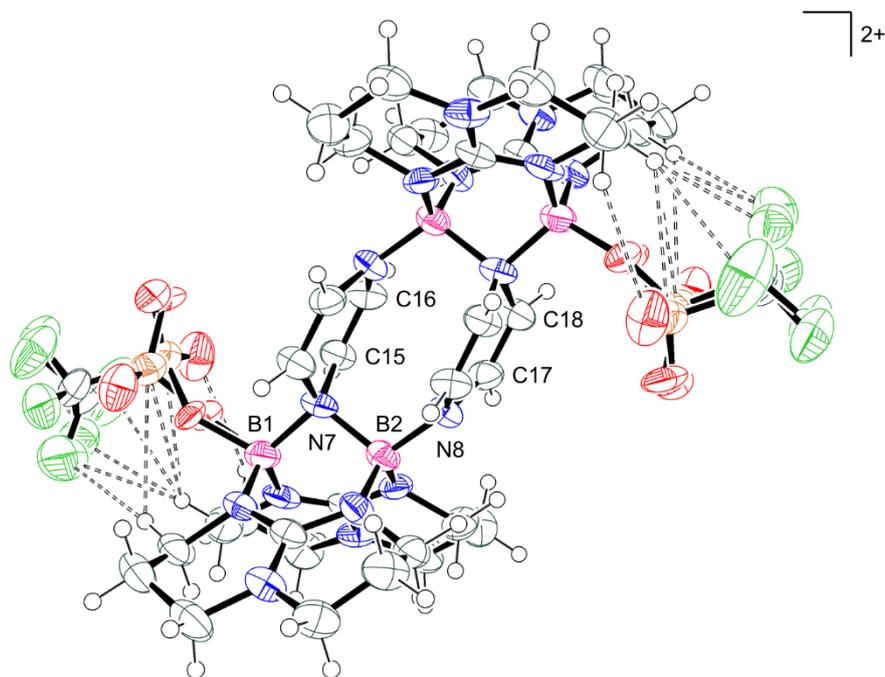


Abbildung 2.65 Molekülstruktur von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pyr})(\text{OTf})]_2[\text{OTf}]_2$ ($22[\text{OTf}]_2$) im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Anionen verzichtet und nur eine der zwei fehlgeordneten hpp-Einheiten abgebildet. Anisotrope Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Begründet durch das vorhandene Symmetrieelement $(1/2-x, 1/2-y, -z)$ wird nur die Hälfte der relevanten Atome mit dem jeweiligen Element und Nummer gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): B1...B2 2.453(5), B1-N7 1.548(4), B2-N7 1.601(5), B2-N8 1.525(4), N8-C17 1.400(4), N7-C15 1.463(4), C17-C18 1.334(5), C15-C16 1.340(5), C16...C18 3.0408, C15...C17 3.0448, B1-N7-B2-N8 -179.1(3), C16...N8-C17-C18 -10.1(5).

$22[\text{OTf}]_2$ erweist sich als schwerlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln. Eine Ausnahme bietet trockenes und entgastetes Dichlormethan, in dem das Salz eine geringe Löslichkeit zeigt. Polare Solvens wie Acetonitril, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid führen hingegen zu einer unmittelbaren Zersetzung der Verbindung. Die beobachtete Instabilität ist bereits für andere farbige metallorganische Vertreter mit reduzierter Pyrazin-Einheit, wie 1,4-Bis(trimethylgermyl)-1,4-dihydropyrazin ($\text{pyr}(\text{GeMe}_3)_2$) oder 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin ($\text{pyr}(\text{SiMe}_3)_2$) bekannt.^[262-265] Beide Substanzen zeigen laut Literatur ein Verhalten, welches den theoretischen Voraussagen für planares 1,4-Dihydropyrazin nahekommt: eine hohe Oxidationsempfindlichkeit bis hin zur Selbstentzündung an Luft.^[260]

Begründet durch die schlechte Löslichkeit von $\mathbf{22}[\text{OTf}]_2$ beschränkt sich die durchgeführte Analytik auf Festkörpermethode, Massenspektrometrie und UV-Vis-Spektroskopie. Trotz der hohen Empfindlichkeit des Makrozyklus gelang es, die beiden wichtigen Molekülfragmente $[\mathbf{22}(\text{OTf})]^+$ ($m/z = 1203.3832$ (100%), $m/z_{\text{ber}} = 1203.3807$) und $[\mathbf{22}]^{2+}$ ($m/z = 527.2147$ (30%), $m/z_{\text{ber}} = 527.2143$) unter ionisierenden Bedingungen im HR-ESI⁺-Massenspektrum eindeutig zu identifizieren (siehe Abbildung 2.66).

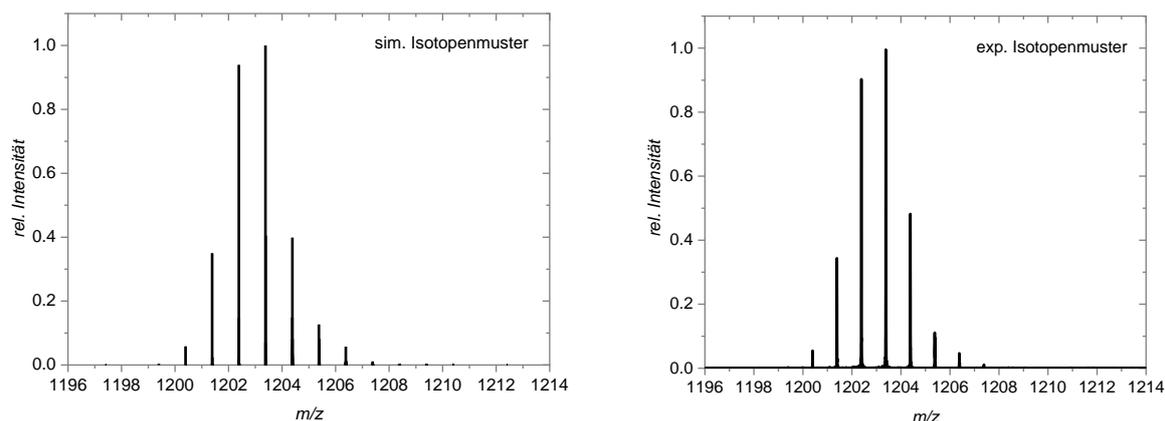


Abbildung 2.66 Simuliertes Isotopenmuster von $[\mathbf{22}(\text{OTf})]^+$ (links) und der entsprechende Ausschnitt aus dem experimentellen HR-ESI⁺-Massenspektrum von $\mathbf{22}[\text{OTf}]_2$ in einer verdünnten DCM-Lösung (rechts).

Das in Dichlormethan aufgenommene UV-Vis-Spektrum zeigt nur eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 449$ nm (siehe Abbildung 2.67) und ist ein Indiz für den Elektronentransfer auf den organischen Liganden aus der B–B-Bindung. Das experimentell bestimmte Maximum der Vis-Absorption ist im Vergleich zum literaturbekannten 1,4-Bis(dimesitylboryl)-1,4-dihydropyrazin ($\lambda = 357$ nm)^[240] um 92 nm rotverschoben. Mit ca. 3.04 Å ist eine räumliche Nähe zwischen den π -Systemen der Linker gegeben, sodass intramolekulare Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können. Hingegen erfährt die markante UV-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 227$ nm im Vergleich zum nicht-reduzierten Pyrazin eine Blauverschiebung. Die aufgeführte Charakterisierung von $\mathbf{22}[\text{OTf}]_2$ konnte mit einer passenden Elementaranalyse vervollständigt werden.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die neue Klasse hochgeladener Cyclophane mit integrierten Diboryl-Einheiten vorgestellt. Da die räumliche Entfernung der organischen Linker gering ist, ergibt sich ein rigides Gerüst mit einer signifikanten elektronischen Kommunikation zwischen den π -Systemen. Die hier präsentierte Methodologie eröffnet den Weg für die Synthese neuer vielfältiger redox-aktiver Cyclophane.

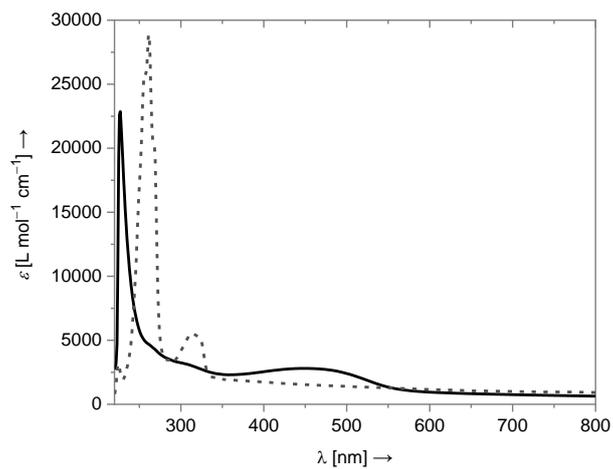


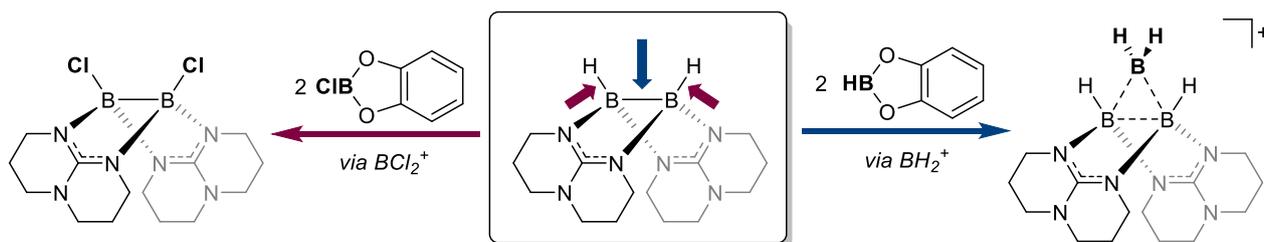
Abbildung 2.67 UV-Vis-Spektrum von **22**[OTf]₂ in DCM bei Raumtemperatur, $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; λ_{max} (ϵ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) = 449 ($2.8 \cdot 10^3$), 301 ($3.2 \cdot 10^3$) und 227 ($2.3 \cdot 10^4$) nm (—) und das entsprechende Spektrum von Pyrazin (---).

3

ZUSAMMENFASSUNG

Die Chemie des Bors wird in den meisten Fällen von seinem Elektronenmangel geprägt. Während elektronenreiche Borverbindungen nach wie vor zu den chemischen Exoten zählen, eröffnete die Arbeitsgruppe *Himmel* im Jahr 2007, durch den Einsatz von bityklischen Guanidinen als Brückenliganden, den Weg zur Synthese und umfassenden Erforschung dieser ungewöhnlichen Moleküle. In der vorliegenden Arbeit wird die Thematik des Zusammenspiels zwischen Elektronendefizit und Elektronenreichtum aufgegriffen und anhand einer Reihe kationischer Di-, Tri- und Tetraborane grundlegend untersucht.

Ausgehend vom bereits bekannten Diboran(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde zu Beginn dieser Dissertation zunächst die Reaktivität der elektronenreichen B–H-Bindung zum Gegenstand der Forschung. Der Fokus lag hierbei auf der Knüpfung einer reaktiven B–Cl-Bindung in $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$, welche ein vielversprechendes Vorläufermolekül für die Synthese kationischer Borane darstellen sollte. Die Herstellung der gewünschten Zielverbindung gelang durch die Umsetzung von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit *B*-Chlorocatecholboran oder $\text{BHCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in THF. Unterstützt durch quantenchemische Rechnungen sowie praktische Experimente mit BCl_3 wurde ein möglicher Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der von einem elektrophilen Angriff des intermediär gebildeten BCl_2^+ -Ions an der elektronenreichen B–B-Bindung ausgeht und zur Darstellung einer Diboran(6)-Spezies $[\text{HClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ führt. Die hierbei aufgestellte Theorie konnte experimentell durch die Umsetzung des Diborans $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit dem wasserstoffsubstituierten Analogon Catecholboran verifiziert und gestützt werden. Begründet durch die hohe Nukleophilie der B–B-Bindung reagierte $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ unter Anlagerung einer BH_2^+ -Einheit als starke Lewis-Base zum elektronendefizitären Triboranzzyklus $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$. Das im ersten Teil dieser Arbeit vorgestellte duale Reaktivitätsmuster des elektronenreichen Diborans(4), in Schema 3.1 skizziert, bietet eine vielversprechende Anknüpfstelle für weitere Derivatisierungsversuche unter Verwendung elektrophiler Reagenzien.



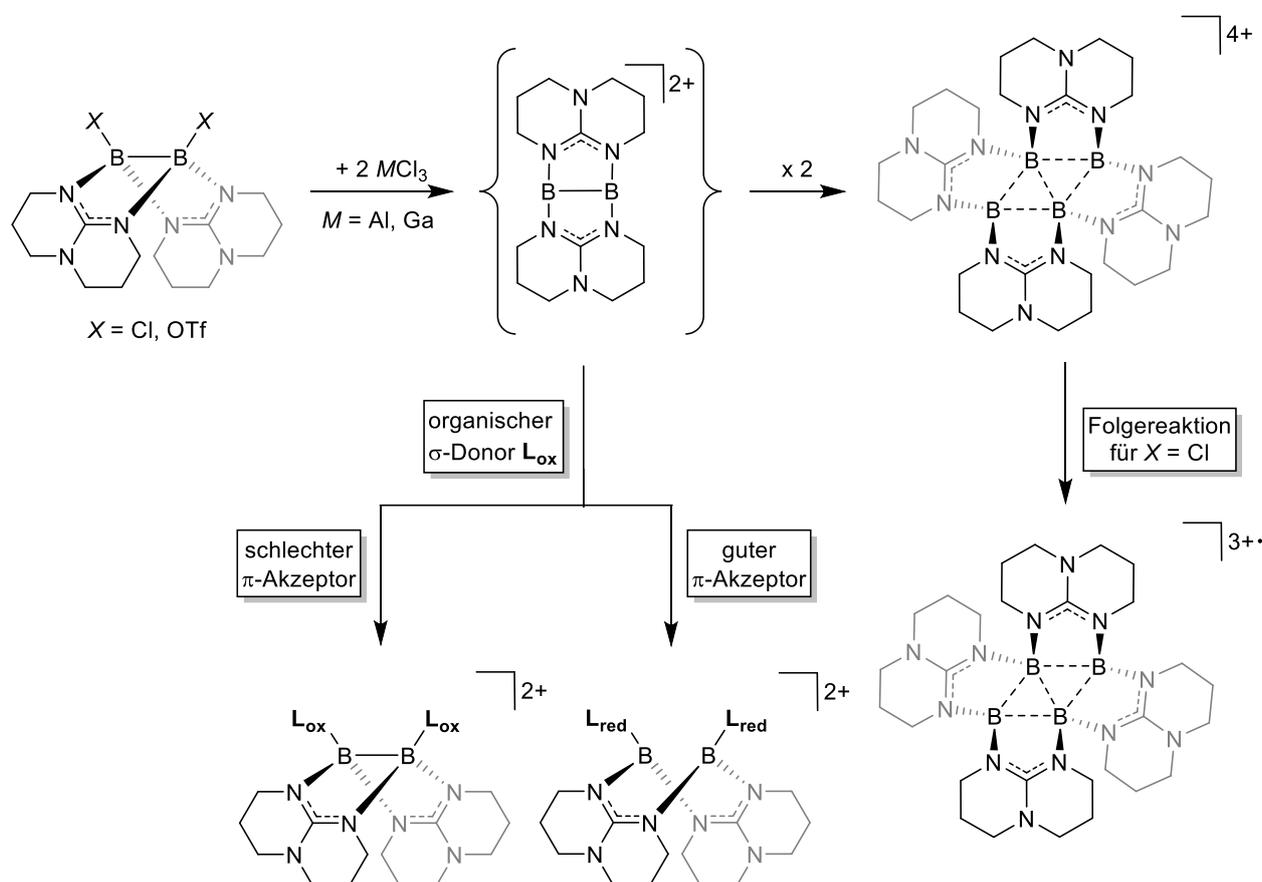
Schema 3.1 Duale Reaktivität des basenstabilisierten Dihydrido-Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ untersucht anhand der Umsetzung mit Catecholboranen.

Um ein tiefgehendes Verständnis der Bindungssituation in σ -aromatischen kationischen Systemen zu gewinnen, wurde das in Schema 3.1 rechts dargestellte B_3H_6^+ -Analogon einer umfassenden quantenchemischen und experimentellen Analyse unterzogen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Synthese dieser besonders stabilen Verbindung nicht nur auf einen elektrophilen Angriff des Boronium-Ions limitiert ist, sondern genauso durch eine Abfangreaktion des *in situ* generierten Diboryl-Kations $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$ mit $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ ermöglicht wird. Diese formal als Hydroborierung anzusehende Reaktion eröffnet den Weg für künftige Synthesen weiterer zyklischer Triborane mit vielversprechenden katalytischen Eigenschaften.

Ausgehend von den neu synthetisierten Mono- und Dichloroderivaten $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})\text{BCl}]$ bzw. $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ wurde eine große Auswahl an Derivatisierungsreaktionen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Chlorid-Abstraktion mit der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ grundsätzlich funktioniert, jedoch von einer Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen begleitet wird. Erfolgreicher waren hier die Umsetzungen mit den Lewis-aciden MCl_3 -Salzen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$). Unabhängig vom verwendeten Abstraktionsmittel wurde bereits nach wenigen Minuten die Bildung des äußerst schwerlöslichen und luftempfindlichen Tetraborans $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ mit fünf Gerüstelektronen festgestellt. Dieses repräsentiert das bisher einzige trikationische Tetraboran(4) mit rhombischem B_4 -Gerüst und zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen, sowie einem innerhalb der B_4 -Einheit delokalisierten Elektron (siehe Schema 3.2). Die Kombination der hohen Ladung des Moleküls mit der niedrigen Oxidationsstufe der Boratome verspricht eine weitgreifende Folgechemie, welche in den ersten Vorversuchen einer $1e^-$ -Reduktion mit Cobaltocen aufgezeigt werden konnte.

In den mechanistischen Überlegungen zur Bildung des Radikalkations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ wurde eine dem hypothetischen $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$ -Kation entsprechende Zwischenstufe $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ postuliert. Durch den Einsatz eines weniger elektronenreichen Diborans als $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$,

$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$, konnte eine erfolgreiche Triflat-Abstraktion mittels MCl_3 ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) erreicht und das außergewöhnlich elektronendefizitäre, aber bei Raumtemperatur dennoch stabile $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ isoliert und vollständig charakterisiert werden (siehe Schema 3.2). Das Tetrakation ist das erste vierfach basenstabilisierte Analogon von $[\text{B}_4\text{H}_4]^{4+}$ mit einem planaren rhomboiden B_4 -Gerüst und vier aromatischen σ -Gerüstelektronen, welche an zwei (3c,2e)-Bindungen beteiligt sind. Die kombinierten experimentellen und theoretischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die genannte Spezies durch einen hohen Beitrag der Gitterenergie im Festkörper stabilisiert wird und dadurch der massiven *Coulomb*-Abstoßung aus dem Wege geht. In Lösung ist das neue Tetraboran(4) hingegen nur nach einer $1e^-$ -Reduktion zum Radikalkation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ stabil.

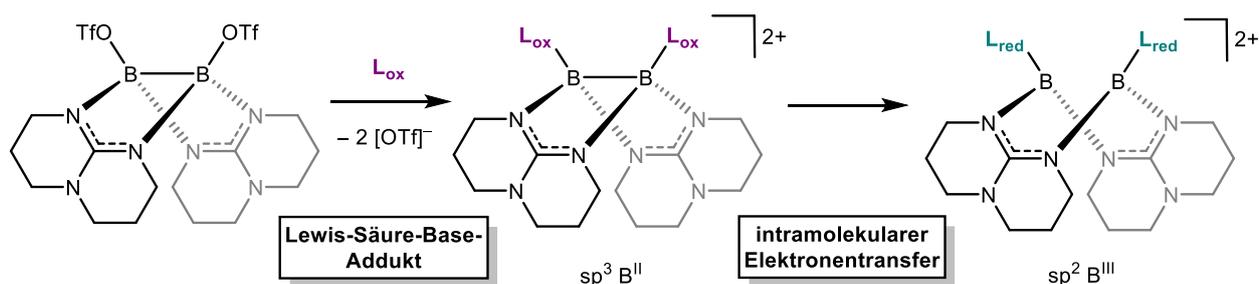


Schema 3.2 Reaktionsprodukte der Chlorid- bzw. Triflat-Abstraktionen von den Diboran(4)-Verbindungen $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ und $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$. Abhängig vom eingesetzten Diboran konnten das radikaltrikationische Tetraboran(4) $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{3+}$ und das fluoreszierende, σ -aromatische, tetrakationische Tetraboran(4) $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ synthetisiert werden. Durch Zugabe geeigneter organischer σ -Donoren konnte das als Intermediat postulierte Diboryl-Dikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ in Form von Lewis-Säure-Base-Addukten stabilisiert werden. Der Einsatz eines starken organischen π -Akzeptors resultierte hingegen in einem Elektronentransfer aus der B–B-Bindung auf das organische Substrat.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Fokus auf die Chemie und die Eigenschaften des dikationischen Diboryl-Intermediats $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ gelegt. Das Ziel war hierbei, anhand

dieser Spezies mehr über die kaum bekannten Bor(II)-Kationen zu erfahren und die vielversprechende Mischung aus Lewis-Acidität und Elektronenreichtum näher zu untersuchen. Ausgehend vom Ditriflatodiboran(4) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ konnten beide Triflatreste durch die Zugabe organischer σ -Donoren, wie Guanidinen, Phosphinen oder elektronenreichen *N*-Heterozyklen, abgespalten und das resultierende Dikation $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ in Form von Lewis-Säure-Base-Addukten stabilisiert werden.

Wurde die π -Akzeptorstärke des organischen Reaktionspartners sukzessive gesteigert, so kam neben der Lewis-Acidität zusätzlich die Elektronendonator-Eigenschaft des kationischen Diborans zum Ausdruck. Auf diese Weise war es möglich, π -arme Substrate, wie Diimine oder Phenazin an das elektronenreiche $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ zu binden und gleichzeitig einen Elektronentransfer aus der B–B-Bindung auf den π -Akzeptor auszulösen. Das hierbei beobachtete duale Reaktionsverhalten ist in Schema 3.3 skizziert.



Schema 3.3 Das beobachtete Reaktivitätsmuster des elektronenreichen Diboran(4)-Dikations $[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$. Wurde der Ausgangsverbindung $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ ein organischer π -acider σ -Donor als Reaktionspartner angeboten, folgte ein Elektronentransfer aus der elektronenreichen B–B-Bindung auf den organischen Liganden. L_{ox} und L_{red} stehen schematisch für die oxidierte und reduzierte Form einer Lewis-basischen Verbindung.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde das Repertoire der eingesetzten Liganden um die aus der MOF-Chemie bekannten organischen Linker 4,4-Bipyridin und 1,4-Diazin erweitert. Den Erwartungen entsprechend wurde das Lewis-acide Borzentrum durch den *N*-Heteroaromaten koordiniert und stabilisiert. In beiden Fällen konnte ein Elektronentransfer von der elektronenreichen B–B-Bindung auf den organischen Liganden beobachtet werden, begleitet von der Bildung eines kationischen Makrozyklus mit inkorporierten Diboryl-Einheiten.

Die im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Chemie kationischer Borverbindungen eine enorme Vielfalt zu bieten hat und die Reaktivität der

Borkationen nicht zwangsweise vom Elektronenmangel bestimmt sein muss. Die faszinierende Kombination aus der Lewis-Acidität und den Elektronendonator-Eigenschaften kationischer Bor(II)-Verbindungen macht sie im Hinblick auf eine mögliche katalytische Anwendung besonders interessant. Die in dieser Arbeit synthetisierten Boracyclophane belegen, dass die Integration redoxaktiver Diboryl-Einheiten in größere Strukturen möglich ist und weisen das Potential für eine reichhaltige Folgechemie, bis hin zu supramolekularen Materialien, auf.

4

EXPERIMENTELLER TEIL

Dieses Kapitel beinhaltet den experimentellen Teil dieser Arbeit. Zunächst werden die Arbeitsmethoden, Nomenklatur und verwendete Chemikalien beschrieben, sowie Hintergrundinformationen zur durchgeführten Analytik gegeben. Im Anschluss werden die Synthesevorschriften und analytische Daten der in Kapitel 2 vorgestellten Verbindungen aufgeführt. Darüber hinaus wird ein Überblick über die verwendeten quantenchemischen Methoden und Programme gegeben.

Inhalt des Kapitels

4.1 Allgemeine Angaben	153
4.2 Analytische Methoden	155
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme	159
4.4 Synthesevorschriften	160
4.4.1 Synthese neutraler Diboran(4)-Verbindungen.....	160
4.4.2 Synthese des monokationischen Triborans $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$	171
4.4.3 Synthese tri- und tetrakationischer Tetraborane $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{n+}$	174
4.4.4 Stabilisierung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ durch Lewis-Basen.....	180
4.4.5 Reduktion organischer Liganden durch $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$	197
4.4.6 Aufbau von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ -basierten kationischen Makrozyklen.....	200

4.1 Allgemeine Angaben

Arbeitstechniken

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard-Schlenktechnik unter einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Das an der Schlenk-Linie verwendete Schutzgas wurde vor Benutzung mithilfe eines beheizten Kupferkatalysators^[266] von Sauerstoffspuren befreit und unter Verwendung von Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet. Lösungsmitteltransfer erfolgte mittels Septum-Kanülentechnik. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch mehrfach im Feinvakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Besonders luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden in einer *MBRAUN LABstar (MB-10-G)* Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Oxidations- und hydrolyseempfindliche Chemikalien wurden entweder unter Argon-Atmosphäre in einem Schlenkrohr, oder in einer *MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G)* Glovebox gelagert und dort in die jeweiligen Reaktionsgefäße eingewogen. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in *J. Young*-, oder abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf isolierte und aufgereinigte Produkte. Es wurde hierbei meist auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

Lösungsmittel und Reagenzien

Die für Reaktionen verwendeten nicht-deuterten Lösungsmittel wurden aus einer *MBRAUN MB-SPS-800* Lösungsmitteltrockenanlage unter Stickstoff-Schutzgas entnommen. Die für NMR-Proben benutzten deuterten Lösungsmittel wurden von Deutero GmbH bzw. Euriso-Top bezogen. Vor der Verwendung wurden alle Solvens durch drei bis vier Freeze-Pump-Thaw-Zyklen oder, im Fall von Acetonitril, mittels Ultraschallbad und Vakuum entgast. Die Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) der Firma Sigma-Aldrich in *J. Young* bzw. *Normag*-Gefäßen unter Argon aufbewahrt.

Die verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, oder kommerziell von den Herstellerfirmen (Sigma-Aldrich, Strem Chemicals Inc., Acros Organics, Alfa Aesar und abcr GmbH) erworben, unter Schutzgas gelagert und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Verbindungen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2- α]pyrimidin (hppH), $H_3B \cdot NMe_3$, $B(C_6F_5)_3$ und $AlCl_3$ wurden vor ihrer Benutzung durch Sublimation gereinigt.

Strukturformeln und Nomenklatur

Die in den Schemata dargestellten Strukturformeln wurden mit *ChemDraw Professional 16.0.1.4 (77)* von *PerkinElmer Informatics, Inc.* erstellt. Trotz Verwendung von Keilstrichformeln geben die Strukturen keine absoluten Konfigurationen, sondern lediglich den räumlichen Aufbau der Teilchen wieder. Dargestellte Bindungsstriche sollen die atomaren Konnektivitäten verdeutlichen und sind nicht immer als 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen zu verstehen. Für die Darstellung klassischer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen wurden gestrichelte Bindungslinien gewählt.

Die Benennung der Substanzen erfolgt nach den aktuell gültigen *IUPAC*-Richtlinien zur Nomenklatur organischer^[267] und anorganischer^[268] Verbindungen. Zwecks besserer Übersicht werden außerhalb des experimentellen Teils ausschließlich Abkürzungen in Komplexschreibweise benutzt.

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 Avance DPX 200* (Feldstärke: 4.7 Tesla, ^1H : 199.9 MHz), *Bruker Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 Tesla, ^1H : 399.9 MHz) und *Bruker Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 Tesla, ^1H : 600.1 MHz). Im Fall von äußerst schwerlöslichen Substanzen wurden Festkörper-NMR-Spektren an einem *Bruker Avance III 500* Spektrometer (Feldstärke: 11.7 Tesla, ^1H : 500.1 MHz, CP-MAS und HR-MAS Probenkopf) des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bei 300 K aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach den jeweils aufgeführten Locksubstanzen als interne Standards referenziert. Die chemische Verschiebung δ ist mit dem Faktor 10^6 (ppm) angegeben und auf die externen Standards SiMe_4 (^1H , $\Xi = 100.000000$ MHz; ^{13}C , $\Xi = 25.145020$ MHz), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B , $\Xi = 32.083974$ MHz), CFCl_3 (^{19}F , $\Xi = 94.094011$ MHz) oder 85 %ige H_3PO_4 (^{31}P , $\Xi = 40.480742$ MHz) referenziert. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Die eindeutige Zuordnung der NMR-Signale wurde durch Zuhilfenahme von 2D-Korrelationsspektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) sowie ^{13}C -DEPT-135-NMR-Spektren unterstützt. Reaktionsfortschritte wurden mittels ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie verfolgt und die Produktverhältnisse bzw. gegebenenfalls Ausbeuten durch Signalintegration ermittelt. Für die Beschreibung der unterschiedlichen Signalformen und Multiplizitäten werden die Abkürzungen *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *m* (Multipllett), *br* (breites Signal), *p* (pseudo) oder Kombinationen aus diesen angeführt. Die Kopplungskonstanten ($^nJ_{\text{AB}}$) sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei A und B die miteinander koppelnden Atomkerne kennzeichnen. Die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen wird durch den Wert von *n* gegeben.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden von den Mitarbeitern des MS-Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg unter Leitung von Dr. Jürgen Gross mit den folgenden Geräten durchgeführt: *Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T* (HR-ESI), *Finnigan LCQ quadrupole ion trap* (ESI) und *AccuTOF GCx time-of-flight* (HR-EI). Zwecks

Reaktionskontrolle wurde ein Teil der HR-ESI-Spektren an einem *Bruker micrOTOF II* Gerät von den Mitarbeitern der Forschungsgruppe Prof. Krämer aufgenommen. Es sind die intensivsten Signale der Isotopenmuster angegeben, normiert auf die Basissignalintensität des jeweiligen Spektrums. Die untersuchten Isotopenmuster wurden mit Hilfe von *ChemCalc*^[269] simuliert und mit experimentellen Werten verglichen.

Schwingungsspektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *Merlin Excalibur FTS 3000* Spektrometer der Firma Bio-Rad aufgenommen. Die untersuchten Feststoffe wurden in Form von KBr-Presslingen, welche in der Glovebox vorbereitet wurden, vermessen. Die Signalstärken werden nach einer Grundlinienkorrektur in *vs* (sehr stark), *s* (stark), *m* (mittlere Intensität), *w* (schwach) und *vw* (sehr schwach) relativ zur Bande größter Intensität eingeteilt. Die Angabe der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ erfolgt in cm^{-1} . Die Zuordnung der genannten Banden basiert auf Literaturdaten und quantenchemisch berechneten Schwingungsfrequenzen.

UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Varian Cary 5000* Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Gut lösliche Substanzen wurden als verdünnte Acetonitril- oder Dichlormethan-Lösungen (ca. 10^{-5} M) in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm untersucht. Schwerlösliche Proben wurden als Feststoff mithilfe einer Praying Mantis-Einheit in einer KBr-Matrix vermessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts wurden von den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors der Chemischen Institute der Universität Heidelberg auf einem *vario EL* und *vario MICRO cube* der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die aufgeführten prozentuellen Werte entsprechen den jeweils besten Übereinstimmungen zwischen berechneten und gefundenen Probenzusammensetzungen bei mehreren Bestimmungen.

Kristallstrukturanalyse

Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge gesammelt, in perfluoriertem Polyetheröl aufgenommen und auf einer Nylonschleife fixiert. Die gemessene Probe wurde im Stickstoffgegenstrom auf 120 oder 100 K gekühlt und die

Daten mithilfe der Einkristalldiffraktometer *AXS Kappa CCD* der Firma Bruker-Nonius (Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), *Agilent Technologies Supernova-E CCD* (Cu-K α , Mikrofokus-Röntgenröhre, Mehrschicht-Spiegeloptik $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) oder *D8 Venture* der Firma Bruker (Mo-K α und Cu-K α , Mikrofokus-Röntgenröhren, PHOTON III Detektor) aufgenommen. Die Detektorbilder (typischerweise ω -, gelegentlich φ -Scan) wurden mit der "profile fitting"-Methode integriert^[270-272] und die Daten um die Absorptionseffekte der Luft und des Detektors, sowie die Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert.^[270,271] Für die Skalierung wurden geeignete Kugelflächenfunktionen verwendet^[270,271,273-275] und die Absorption durch den Kristall numerisch behandelt (Gaußscher Gitter).^[274-276] Eine Bestrahlungskorrektur wurde als Teil der numerischen Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *Denzo-SMN* von Bruker-Nonius und *Olex2*.^[277] Aus den Datensätzen wurden die Strukturen von Dr. Elisabeth Kaifer oder Prof. Hubert Wadepohl mit direkten Methoden^[278-280] oder der "charge flip"-Prozedur^[281,282] gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate basiert auf F^2 gegen alle symmetrieunabhängigen Reflexe verfeinert.^[283-286] Allen Atomen außer Wasserstoff wurden anisotrope Verschiebungsparameter zugeordnet wohingegen die Wasserstoff-Atome an berechnete Positionen gesetzt und mit dem Riding-Modell verfeinert wurden.^[287-290] Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen *SHELXL* und *SHELXS* aus dem Softwarepaket *SHELXT-PLUS*. Während des Verfeinerungsprozesses wurde die Software *XPMA* für graphische Auswertung der Strukturdaten verwendet. Im Falle fehlgeordneter Gruppen und/oder Lösungsmittelmoleküle wurde die Verfeinerung mithilfe von Split-Modellen durchgeführt. Wenn notwendig, wurden passende adp Einschränkungen (*Restraints* oder *Constraints*) angewendet.^[287-291] In manchen Fällen wurde die Elektronendichte des kokristallisierenden Lösungsmittels (Dichlormethan) mittels der BYPASS-Prozedur^[292,293], welche in PLATON (squeeze/hybrid) implementiert ist, entfernt.^[294,295] Partielle Strukturdaten der Lösungsmittelmaske wurden in diesem Fall als separate Beiträge zu F_{ber} in die Verfeinerung einbezogen. Bereits veröffentlichte kristallographische Daten können beim *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) unter den im Anhang angegebenen CCDC-Nummern abgerufen werden. Die endgültige Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit den Programmen *Diamond*^[296] von Crystal Impact und *ORTEP-3*^[297] von L. J. Farrugia.

EPR-Spektroskopie

X-Band EPR-Spektren (9.6 GHz) wurden bei Raumtemperatur an einem *Bruker ESP 300E* Gerät mit einem rechteckigen Resonator im TE₁₀₂ Modus aufgenommen. Die Proben wurden hierbei entweder als Dichlormethan-Lösungen, oder als Feststoffe vermessen.

Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzemissionsspektren wurden an einem *Jasco FP6500* Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als Feststoff untersucht, wobei die mittels UV-Vis-Spektroskopie ermittelten Absorptionsmaxima als Anregungswellenlängen eingestellt wurden. Zur jeweiligen Emissionsbande ist die Anregungswellenlänge angegeben, bei der die maximale Emissionsintensität beobachtet wurde.

Cyclovoltammetrie

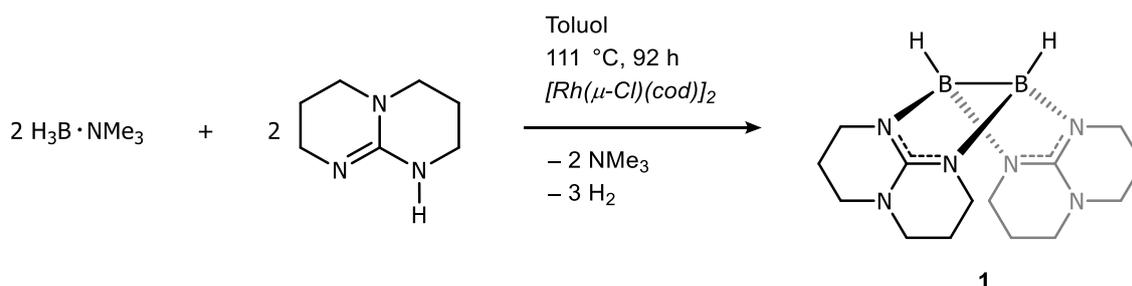
Elektrochemische Messungen wurden mit einem *PGSTAT 204* Potentiostaten der Firma Metrohm Autolab e.V. durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode (GCE) und als Gegenelektrode ein Platinblech eingesetzt. Als Referenzelektrode fungierte eine Ag/AgCl-Elektrode, wobei zusätzlich extern gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) referenziert wurde. Die untersuchten Substanzen wurden zusammen mit [(*n*-Bu)₄N][PF₆] (electrochemical grade ≥ 99.0 %, Fluka) in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst und das Cyclovoltammogramm bei Raumtemperatur aufgenommen.

4.3 Quantenchemische Methoden und Programme

Die in dieser Arbeit aufgeführten quantenchemischen Untersuchungen wurden mit den Softwarepaketen *Turbomole* V. 7.2^[298] oder 7.3.1^[298-307] und *ORCA* V. 4.1.1^[308] durchgeführt. Geometrieoptimierungen fanden auf einem RI-DFT-Niveau^[309-311] statt, unter Verwendung der Funktionale BP86^[312,313] und/oder B3LYP^[314] in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3^[315]. Als Basissätze wurden def2-SV(P)^[316] (*split valence polarization*) und def2-TZVP(P)^[317] (*triple-zeta valence polarization* mit zwei Sätzen Polarisationsfunktionen) angewendet. Die Startgeometrien wurden ausgehend von den Kristallstrukturkoordinaten erzeugt oder, falls nicht vorhanden, mit den Programmen *GaussView* V. 5.0.9^[318] und *Avogadro* V. 1.1.1^[319,320] generiert. In bestimmten Fällen wurden die Lösungsmittelleffekte unter Zuhilfenahme des COSMO-Modells^[321,322] (*conductor-like screening model*) berücksichtigt. Die nach der Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen, um das Vorliegen eines globalen Energieminimums auf der Potentialenergiehyperfläche zu überprüfen. Die nach der Frequenzanalyse berechneten ΔH - und ΔG -Werte beziehen sich auf die Bedingungen $T = 273.15$ oder 298.15 K und $p = 0.101325$ MPa. Die Protonenaffinitäten und adiabatische Ionisationsenergien wurden hierbei aus der Differenz der thermodynamischen Zustandsgrößen vor und nach der Protonierung bzw. Ionisierung bestimmt. Die Auswertung der TD-DFT Rechnungen erfolgte mit der Software *TMoleX* V. 4.3.1^[323,324] und die Orbitalgrenzflächen wurden mit dem Programm *IboView*^[325-327] visualisiert.

4.4 Synthesevorschriften

4.4.1 Synthese neutraler Diboran(4)-Verbindungen

4.4.1.1 Synthese von $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 1.46 g (20.0 mmol) $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$, 2.78 g (20.0 mmol) hppH und 75 mg (0.15 mmol) $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ vorgelegt und in 100 mL abs. Toluol gelöst. Das gelbe Reaktionsgemisch wird 92 h unter Rückfluss erhitzt, wobei ein Farbumschlag nach dunkelbraun eintritt. Nach Schutzgasfiltration wird die Lösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und über Nacht bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die entstehenden farblosen Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.75 g (5.83 mmol), 58% der Theorie, beiger Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -2.47$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -2.45$ (s, 2B) ppm.

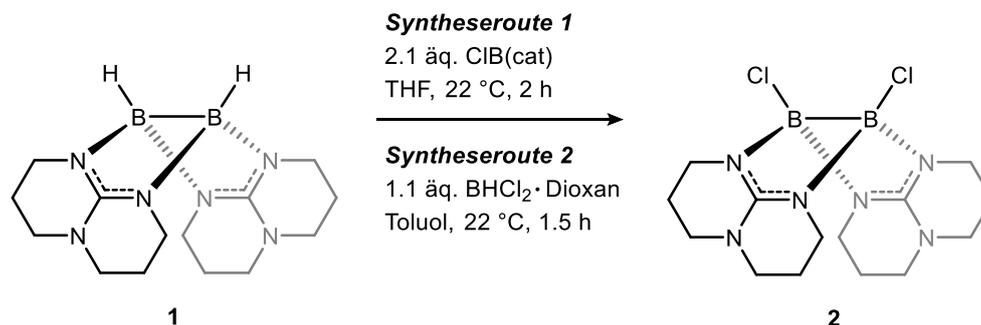
^1H -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.27$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 8H, N- CH_2), 3.14-2.98 (m, 8H, N- CH_2), 1.92-1.80 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 157.2$ (C_q), 47.7 (N- CH_2), 45.6 (N- CH_2), 23.5 (CH_2) ppm.

Weitere Analytik kann Referenz^[328] entnommen werden.

4.4.1.2 Synthese von $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ **Syntheseroute 1**

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 175 mg (0.58 mmol) $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2$ (**1**) in 3.0 mL abs. THF suspendiert. Unter Rühren wird langsam eine Lösung aus 184 mg (1.19 mmol) *B*-Chlorocatecholboran in 2.5 mL abs. THF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach dem Entfernen des überstehenden Lösungsmittels mit abs. THF gewaschen (5 x 3.0 mL) und im Vakuum getrocknet wird. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle können bei Raumtemperatur aus einer mit *n*-Hexan überschichteten, gesättigten Lösung von **2** in Dichlormethan erhalten werden.

Ausbeute: 98 mg (0.27 mmol), 46% der Theorie, farbloser Feststoff.

Syntheseroute 2

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 150 mg (0.50 mmol) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) in 5 mL abs. Toluol suspendiert. 175 μL (0.53 mmol) einer 3M $\text{BHCl}_2\cdot\text{Dioxan}$ -Lösung in Dichlormethan wurden zu der Suspension hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein braunes Öl, das nach dem Entfernen der überstehenden organischen Phase mit abs. THF gewaschen wird (1 x 5 mL, 2 x 3 mL). Während des Waschens fällt das farblose Produkt **2** aus.

Ausbeute: 59 mg (0.16 mmol), 32% der Theorie, farbloser Feststoff.

¹¹B-NMR (128 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 3.64$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 3.61$ (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 3.51$ -3.45 (m, 4H, N- CH_2), 3.17-3.04 (m, 12H, N- CH_2), 1.95-1.80 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 156.1$ (C_q), 47.2 (N- CH_2), 39.3 (N- CH_2), 22.0 (CH_2) ppm.

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 368.1624$ ($[\text{2}]^+$, 66%), 333.1933 ($[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$, 58%).

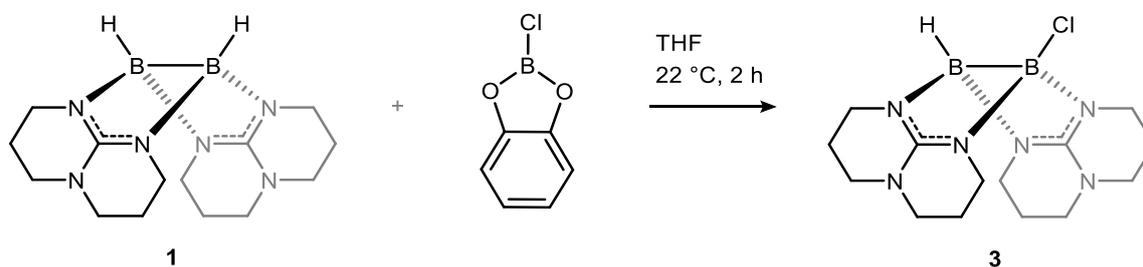
Elementaranalyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_2\text{Cl}_2$, MW: 368.91 g·mol $^{-1}$, %):

ber. C: 45.58 H: 6.56 N: 22.78

gef. C: 45.71 H: 5.91 N: 22.78.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2940$ (w, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 2852 (m, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 1592 (vs), 1559 (vs), 1457 (m), 1439 (w), 1395 (m), 1320 (s), 1274 (m), 1221 (m), 1184 (m), 1114 (w), 1048 (m), 997 (vw), 937 (s), 895 (w), 866 (m), 822 (s), 735 (vs), 654 (s), 586 (s), 483 (w) cm^{-1} .

4.4.1.3 Synthese von $\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 204 mg (0.68 mmol) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2]$ (**1**) in 4 mL abs. THF suspendiert. Unter Rühren wird langsam eine Lösung aus 105 mg (0.68 mmol) *B*-Chlorocatecholboran in 2 mL abs. THF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach dem Entfernen des überstehenden Lösungsmittels mit abs. THF gewaschen (4 x 4 mL) und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 84 mg (0.25 mmol), 37% der Theorie, farbloser Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 6.42$ (s, 1B, *B*Cl), -3.47 (s, 1B, *B*H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 6.35$ (s, 1B, *B*Cl), -3.87 (s, 1B, *B*H) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.55\text{-}3.45$ (m, 2H, *N-CH*₂), $3.35\text{-}3.20$ (m, 6H, *N-CH*₂), $3.18\text{-}3.02$ (m, 8H, *N-CH*₂), 2.21 (s, 1H, *B*H), $2.01\text{-}1.81$ (m, 8H, *CH*₂) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.55\text{-}3.45$ (m, 2H, *N-CH*₂), $3.36\text{-}3.22$ (m, 6H, *N-CH*₂), $3.18\text{-}3.02$ (m, 8H, *N-CH*₂), $2.01\text{-}1.81$ (m, 8H, *CH*₂) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 156.4$ (*C*_q), 47.3 (*N-CH*₂), 46.9 (*N-CH*₂), 44.4 (*N-CH*₂), 39.3 (*N-CH*₂), 22.4 (*CH*₂) ppm.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 334.2000$ ([**3**]⁺, 78%), 333.1969 ([ClB(μ -hpp)₂B]⁺, 100%).

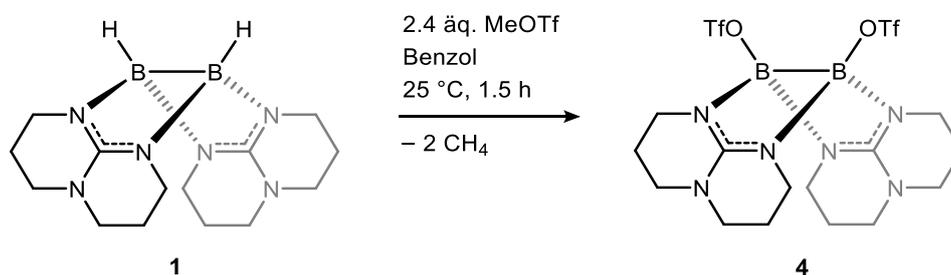
Elementaranalyse (C₁₄H₂₅N₆B₂Cl, MW: 334.47 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 50.28 H: 7.53 N: 25.13

gef. C: 49.40 H: 7.58 N: 24.72.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2933$ (m, C_{hpp}-H), 2854 (m, C_{hpp}-H), 2293 (m, B-H), 1559 (vs), 1457 (s), 1437 (m), 1393 (m), 1367 (m), 1320 (vs), 1272 (s), 1221 (s), 1178 (m), 1099 (s), 1054 (s), 991 (m), 928 (s), 898 (m), 865 (m), 807 (vs), 734 (vs), 638 (m), 573 (s), 477 (w) cm⁻¹.

4.4.1.4 Synthese von [(TfO)B(μ -hpp)]₂

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 494 mg (1.65 mmol) [HB(μ -hpp)]₂ (**1**) in 16 mL abs. Benzol suspendiert. Methyltriflat (433 μ L, 3.96 mmol) wird tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die farblose Benzolphase mit einer Spritze abgenommen. Das Rohprodukt wird mit Benzol gewaschen (3 x 6 mL) und die Lösungsmittelreste unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 1 mL abs. Dichlormethan gelöst und über Nacht bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die entstehenden farblosen Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 566 mg (0.95 mmol), 58% der Theorie, farbloser Feststoff.

¹¹B-NMR (128 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 4.66$ (s, 2B) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 4.66$ (s, 2B) ppm.

¹H-NMR (400 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 3.42\text{--}3.37$ (m, 8H, N-CH₂), $3.19\text{--}3.10$ (m, 8H, N-CH₂), $2.02\text{--}1.81$ (m, 8H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 156.9$ (C_q), 128.3 (q, CF₃), 47.2 (N-CH₂), 39.2 (N-CH₂), 21.6 (CH₂) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = -77.85$ (s, CF₃) ppm.

Massenspektrum (EI⁺):

$m/z = 596.2$ ([**4**]⁺, 5%), 463.2 ([OB(μ -hpp)₂B(OTf)]⁺, 13%), 447.2 ([B(μ -hpp)₂B(OTf)]⁺, 2%), 140.1 ([hppH]⁺, 100%).

Elementaranalyse (C₁₆H₂₄N₆B₂S₂O₆F₆, MW: 596.15 g·mol⁻¹, %):

ber.	C: 32.24	H: 4.06	N: 14.10
gef.	C: 31.61	H: 4.36	N: 14.21.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2968$ (m, C_{hpp}-H), 2874 (m, C_{hpp}-H), 1593 (vs), 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), 767 (w), 745 (vs), 727 (vs), 692 (vs), 633 (vs), 581 (m), 565 (vs), 514 (vs), 477 (vs) cm⁻¹.

^1H , ^{13}C -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}\text{C}) = 47.2$ (N-CH₂), 39.6 (N-CH₂), 22.7 (CH₂), -0.8 (CH₃) ppm.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 328.2715$ ([5]⁺, 54%), 313.2495 ([MeB(μ -hpp)₂B]⁺, 100%).

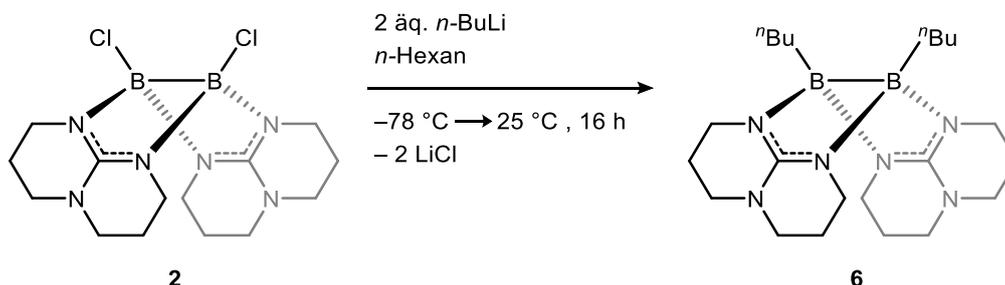
Elementaranalyse (C₁₆H₃₀N₆B₂ · 2 LiCl, MW: 412.86 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 46.55 H: 7.32 N: 20.36

gef. C: 46.35 H: 7.57 N: 20.56.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3041$ (vw), 2948 (m), 2932 (m), 2857 (m), 2746 (vw), 1646 (vs), 1583 (vs), 1474 (w), 1458 (m), 1437 (m), 1380 (w), 1324 (s), 1303 (m), 1218 (m), 1156 (w), 1069 (w), 989 (m), 920 (m), 820 (m), 799 (w), 761 (w), 734 (m), 716 (w), 655 (w), 588 (w), 458 (vw) cm⁻¹.

4.4.1.6 Synthese von $[(n\text{-Bu})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 50 mg (0.14 mmol) $[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) in 7 mL abs. *n*-Hexan suspendiert und auf -78 °C gekühlt. 114 μL einer 2.5M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (0.28 mmol) werden langsam zugetropft, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der verbleibende farblose Rückstand mit 15 mL siedendem Dichlormethan unter Argon-Schutzgasatmosphäre extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuum von Dichlormethan befreit und das Diboran **6** als farbloser Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können nach dem Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung von **6** mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 46 mg (0.11 mmol), 80% der Theorie, farbloser Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -1.38$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -1.39$ (s, 2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.37\text{-}2.98$ (m, 16H, N- CH_2), 1.81-1.73 (m, 8H, CH_2), 1.37-1.15 (m, 4H, CH_2), 1.07-0.99 (m, 4H, CH_2), 0.92-0.82 (m, 6H, CH_3), 0.39-0.35 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 156.1$ (C_q), 47.5 (N- CH_2), 39.6 (N- CH_2), 30.2 (CH_2), 27.6 (CH_2), 23.1 (CH_2 , hpp), 14.3 (CH_3) ppm.

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}\text{C}) = 47.4$ (N-CH₂), 39.4 (N-CH₂), 30.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 22.9 (CH₂, hpp), 18.3 (CH₂), 14.2 (CH₃) ppm.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 412.3644$ ([**6**]⁺, 42%), 355.2950 ([(*n*-Bu)B(μ -hpp)₂B]⁺, 100%).

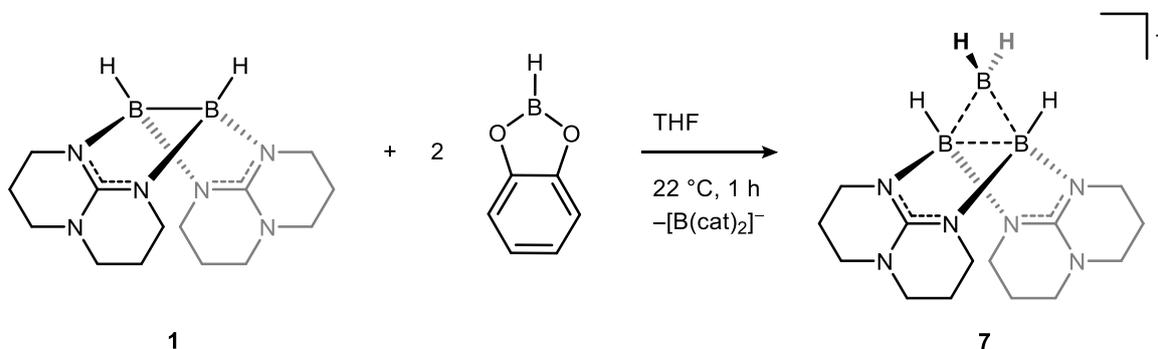
Elementaranalyse (C₂₂H₄₂N₆B₂, MW: 412.24 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 64.10 H: 10.27 N: 20.39

gef. C: 63.95 H: 10.40 N: 19.34.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2953$ (s), 2930 (s), 2907 (s), 2840 (s), 2771 (s), 1576 (vs), 1559 (vs), 1457 (s), 1394 (w), 1366 (s), 1323 (s), 1303 (vs), 1270 (s), 1219 (s), 1210 (s), 1171 (m), 1116 (m), 1092 (s), 1040 (m), 978 (vw), 956 (vw), 915 (m), 871 (m), 829 (s), 745 (w), 719 (w), 680 (w), 576 (m), 549 (w), 482 (w), 455 (w) cm⁻¹.

4.4.2 Synthese des monokationischen Triborans $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)]^+$ 4.4.2.1 Synthese von $[\{HB(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][B(\text{cat})_2]^-$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 87 mg (0.29 mmol) $[HB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) in 2.5 mL abs. THF suspendiert und mit 640 μL (0.64 mmol) einer 1M Catecholboran-Lösung in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei **1** vollständig in Lösung geht und ein farbloses Präzipitat gebildet wird. Der Niederschlag wird unter Inertbedingungen aus dem Reaktionsgemisch isoliert, mit abs. THF gewaschen (3 x 2.5 mL) und im Vakuum von den Lösungsmittelresten befreit. $7[B(\text{cat})_2]$ wird als ein farbloses, wasserempfindliches Pulver erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können nach dem Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung von $7[B(\text{cat})_2]$ mit *n*-Hexan bei 3 °C erhalten werden.

Ausbeute: 90 mg (0.17 mmol), 58% der Theorie, farbloser Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 14.24$ (s, 1B, $[B(\text{cat})_2]^-$), -0.40 (d, $^1J_{\text{BH}} = 77$ Hz, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 14.24$ (s, 1B, $[B(\text{cat})_2]^-$), -0.39 (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 6.59\text{-}6.53$ (m, 8H, C_6H_4), $3.35\text{-}3.06$ (m, 16H, N- CH_2), $1.96\text{-}1.81$ (m, 8H, CH_2) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 6.59\text{-}6.53$ (m, 8H, C_6H_4), $3.35\text{-}3.07$ (m, 16H, N- CH_2), 2.29 (m, 2H, BH) $1.98\text{-}1.84$ (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 153.5$ (C_q), 152.1 ($C_{\text{arom-O}}$), 117.4 ($C_{\text{arom-H}}$), 108.0 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.0 (N-CH₂), 43.4 (N-CH₂), 21.5 (CH₂) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 313.2650$ ([7]⁺, 100%), 301.2477 ([H₃B₂(μ -hpp)₂]⁺, 96%).

Massenspektrum (HR-ESI⁻):

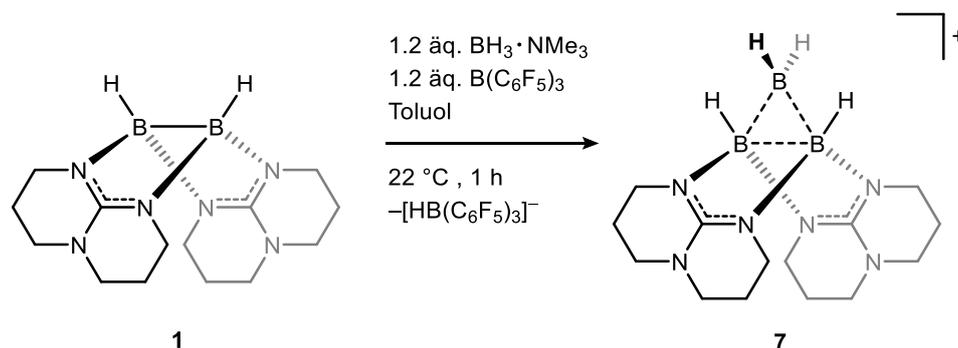
$m/z = 227.0521$ ([B(cat)₂]⁻, 100%).

Elementaranalyse (C₂₆H₃₆N₆B₄O₄, MW: 539.85 g·mol⁻¹, %):

ber.	C: 57.85	H: 6.72	N: 15.57
gef.	C: 57.83	H: 6.62	N: 15.09.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3046$ (vw), 2965 (w, C_{hpp-H}), 2940 (w, C_{hpp-H}), 2865 (w, C_{hpp-H}), 2560 (vw, BH₂), 2488 (vw, BH₂), 2429 (vw), 1888 (vw), 1609 (vs), 1570 (vs), 1485 (vs), 1441 (m), 1403 (m), 1374 (m), 1323 (s), 1278 (m), 1234 (s), 1138 (m), 1094 (vs), 1053 (vs), 1006 (s), 936 (m), 911 (vs), 865 (w), 796 (w), 737 (s), 726 (s), 701 (w), 581 (vw), 554 (vw), 517 (vw), 470 (vw), 432 (vw) cm⁻¹.

4.4.2.2 Synthese von $[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (NMR-Versuch)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 150 mg (0.50 mmol) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**1**) und 37 mg (0.50 mmol) $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$ vorgelegt und mit 6.5 mL abs. Toluol versetzt. Nach der Zugabe einer frisch hergestellten Lösung von 282 mg (0.55 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 3.9 mL Toluol wird das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein hellbraunes Öl, welches nach Ablauf der Reaktionszeit mit Toluol (3 x 6.0 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 61% der Theorie, Bestimmung mittels ^{11}B -NMR Spektroskopie.

^{11}B -NMR (128 MHz, DCM-d_2):

$\delta = -0.47$ (d, $^1J_{\text{BH}} = 78$ Hz, 2B, BH), -25.32 (d, $^1J_{\text{BH}} = 88$ Hz, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DCM-d_2):

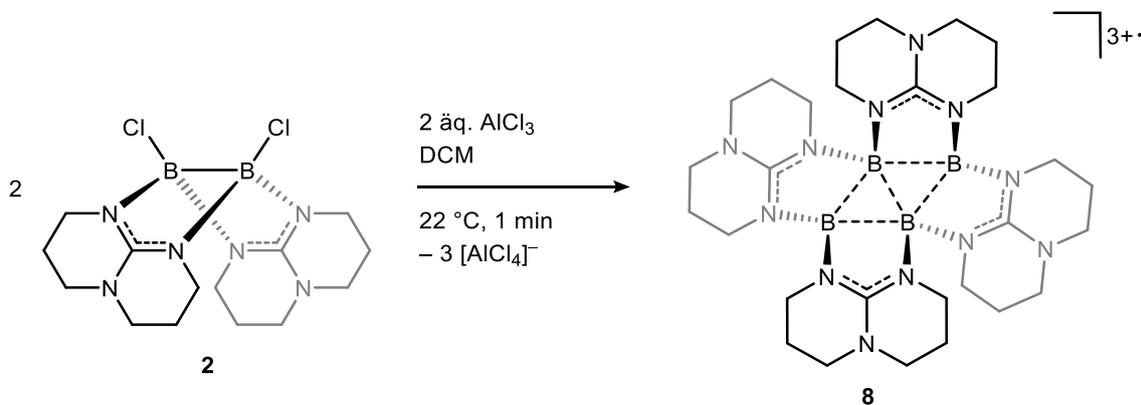
$\delta = -0.47$ (s, 2B, BH), -25.32 (s, 1B, $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 313.3460$ ($[\mathbf{7}]^+$, 100%).

Massenspektrum (HR-ESI⁻):

$m/z = 513.0110$ ($[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, 100%).

4.4.3 Synthese tri- und tetrakationischer Tetraborane $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{n+}$ 4.4.3.1 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4][AlCl_4]_3$ 

24 mg (0.07 mmol) $[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) werden in 1 mL trockenem, entgastem Dichlormethan gelöst und zu einer Suspension aus 9 mg (0.07 mmol) $AlCl_3$ in 1 mL Dichlormethan zugetropft. Während der Zugabe fällt sofort ein roter Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird zum vollständigen Umsatz über Nacht in der Glovebox gelagert, unter Ausbildung von roten Kristallen. Der Überstand wird entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

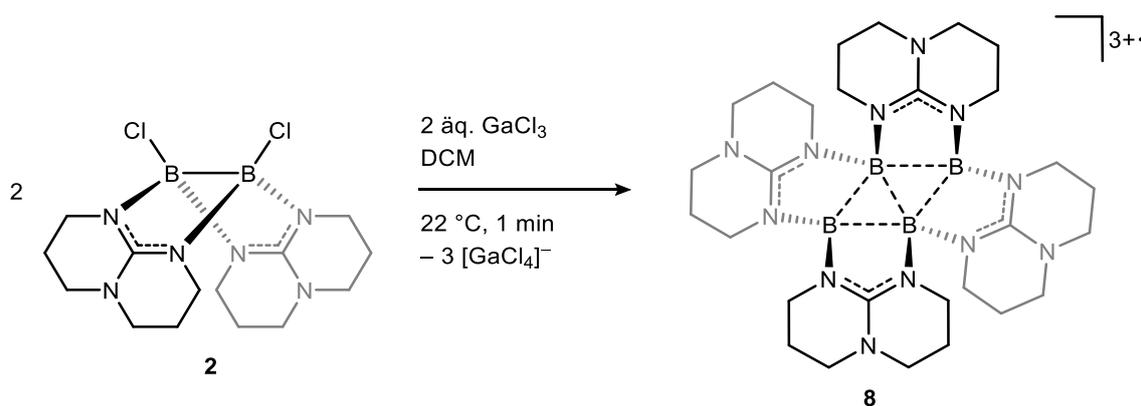
Ausbeute: 17 mg (0.02 mmol), 65% der Theorie bzgl. $AlCl_3$, roter, äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse ($C_{28}H_{48}N_{12}B_4Al_3Cl_{12}$, MW: $1102.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %):

ber.:	C: 30.51	H: 4.39	N: 15.25
gef.:	C: 29.80	H: 3.97	N: 14.84.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2947$ (vw, $C_{\text{hpp}}\text{-H}$), 2879 (vw, $C_{\text{hpp}}\text{-H}$), 1631 (vs), 1557 (w), 1521 (s), 1443 (m), 1388 (m), 1324 (s), 1234 (w), 1201 (w), 1116 (w), 1068 (m), 1020 (w), 900 (w), 863 (w), 795 (w), 723 (w), 662 (w), 591 (w), 491 (s) cm^{-1} .

4.4.3.2 Synthese von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_4\}^+ [GaCl_4]^-_3$ 

26 mg (0.07 mmol) $[ClB(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) werden in 2 mL trockenem, entgastem Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung von 13 mg (0.07 mmol) $GaCl_3$ in 1 mL Dichlormethan zugetropft. Während der Zugabe fällt sofort ein roter Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird zum vollständigen Umsatz über Nacht in der Glovebox gelagert, unter Ausbildung von roten Kristallen. Der Überstand wird entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 17 mg (0.01 mmol), 59% der Theorie bzgl. $GaCl_3$, roter, äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoff.

Elementaranalyse ($C_{28}H_{48}N_{12}B_4Ga_3Cl_{12}$, MW: 1230.62 $g \cdot mol^{-1}$, %):

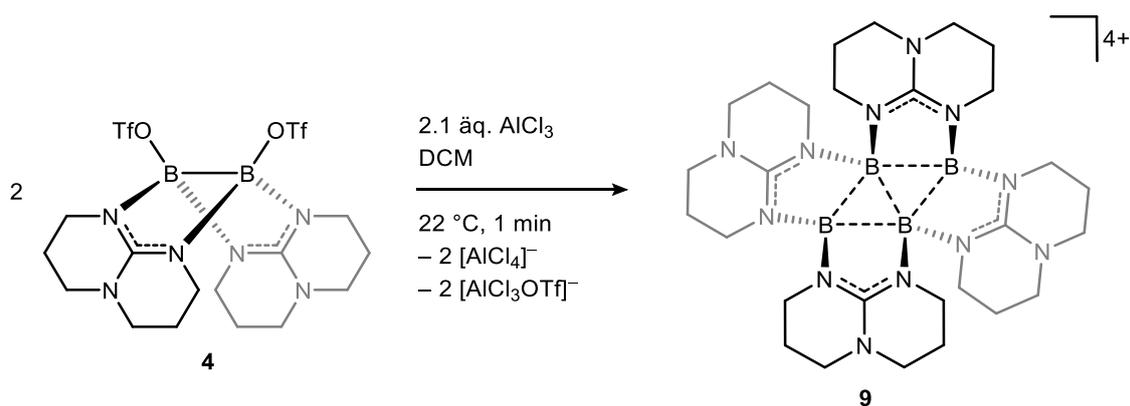
ber.:	C: 27.33	H: 3.93	N: 13.66
gef.:	C: 27.23	H: 3.85	N: 14.17.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3394$ (vw, CH_2Cl_2), 3220 (vw, CH_2Cl_2), 2948 (vw, $C_{hpp}\text{-H}$), 2881 (w, $C_{hpp}\text{-H}$), 1635 (vs), 1517 (s), 1507 (s), 1443 (s), 1388 (s), 1361 (m), 1323 (vs), 1282 (m), 1235 (m), 1203 (m), 1115 (w), 1065 (m), 973 (w), 902 (w), 866 (w), 799 (w), 740 (w), 717 (w), 587 (w), 475 (vw) cm^{-1} .

EPR-Spektroskopie (X-Band, ~ 9.63 GHz, $T = 22$ °C)

$g(\text{Feststoff}) = 2.0029$.

4.4.3.3 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4][AlCl_4]_2[AlCl_3OTf]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 25 mg (0.04 mmol) $[(TfO)B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 12 mg (0.09 mmol) $AlCl_3$ in 1.2 mL abs. Dichlormethan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei es zur sofortigen Bildung eines leuchtend orangen Niederschlags aus $9[AlCl_4]_2[AlCl_3OTf]_2$ kommt. Die Suspension wird zwecks vollständigen Umsatzes über Nacht gerührt und der rosafarbene Überstand am nächsten Tag mit einer Spritze entfernt. Der orange Rückstand wird mit 0.5 mL abs. Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 35 mg ($9[AlCl_4]_2[AlCl_3OTf]_2 \cdot 5 CH_2Cl_2$, 0.02 mmol), 87% der Theorie bezogen auf **2**, leuchtend oranger, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

^{11}B -NMR (160 MHz, $\nu_{rot} = 10$ kHz, $T = 300$ K)*:

$\delta = 27.72$ (s, 2B), 20.05 (s, 2B_{transannular}) ppm.

Elementaranalyse ($C_{30}H_{48}N_{12}B_4Al_4Cl_{14}S_2O_6F_6 \cdot 5 CH_2Cl_2$, MW: 1923.09 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 21.86 H: 3.04 N: 8.74

gef. C: 21.09 H: 2.75 N: 9.38.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3060$ (w), 2979 (m, C_{hpp}-H), 2951 (m, C_{hpp}-H), 2885 (w, C_{hpp}-H), 2434 (vw, CH₂Cl₂), 2409 (vw, CH₂Cl₂), 1669 (s, C_{hpp}-N), 1639 (m, C_{hpp}-N), 1505 (m), 1462 (m), 1447 (m), 1409 (m), 1388 (m), 1327 (m), 1304 (w), 1213 (s), 1156 (s), 1042 (vs), 1003 (vs), 973 (m), 901 (m), 881 (w), 813 (w), 737 (w), 720 (m), 643 (vs), 586 (m), 494 (vs) cm⁻¹.

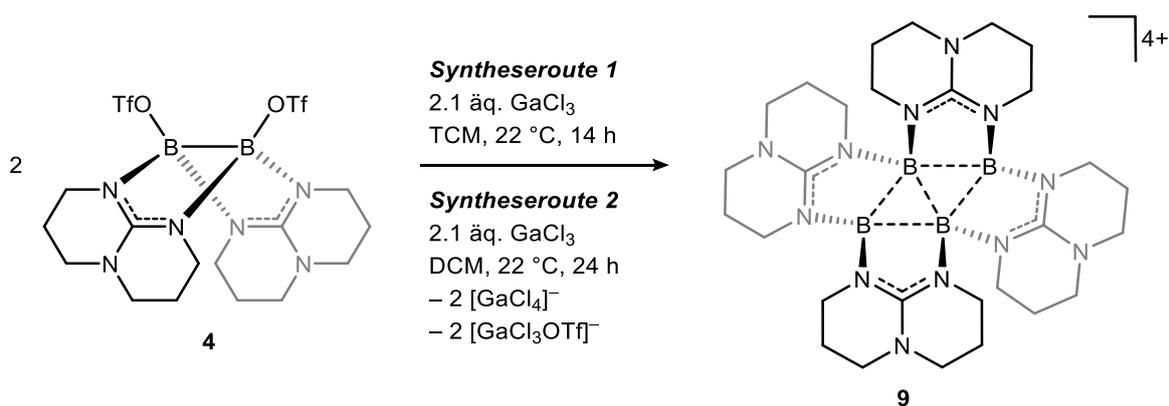
* Die chemischen Verschiebungen wurden auf Adamantan ($\delta(CH_2) = 37.8$ ppm) referenziert.

Diff. Reflexion (KBr-Matrix):

$\lambda = 230, 375, 476$ (HOMO-LUMO) nm.

Fluoreszenz (DCM, $\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm):

$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 580$ nm.

4.4.3.4 Synthese von $\{B(\mu\text{-hpp})\}_4\}[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ **Syntheseroute 1**

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 20 mg (0.03 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 13 mg (0.07 mmol) GaCl_3 in 0.7 mL abs. Trichlormethan gelöst. Die klare hellgelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur unter Bildung eines gelb-orangen Öls gerührt. Der Überstand wird mit einer Spritze entfernt, der ölige Rückstand in abs. Dichlormethan aufgenommen und bei -34 °C gelagert. $9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$ fällt als ein leuchtend oranger Feststoff aus. Nach dem Entfernen des überstehenden Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7 mg ($9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $3.4 \cdot 10^{-3}$ mmol), 20% der Theorie bezogen auf **2**, leuchtend oranger, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Syntheseroute 2

In einem ausgeheizten Young-NMR-Rohr werden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 20 mg (0.03 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**2**) und 13 mg (0.07 mmol) GaCl_3 in 0.5 mL abs. Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h orange. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle ($9[\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$) können direkt aus dem Reaktionsgemisch bei -34 °C erhalten werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$) des Reaktionsgemischs:

Es konnten keine ^{11}B -Signale detektiert werden.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$) des Reaktionsgemischs:

$\delta = 3.97\text{-}3.31$ (m, 32H, N- CH_2), $2.39\text{-}1.95$ (m, 16H, CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, DCM- d_2):

$\delta = -76.83$ (s, $[\text{GaCl}_3\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 535.2289$ (100%), 371.2532 (36%), 280.1999 (8%).

Massenspektrum (HR-ESI $^-$):

$m/z = 322.7846$ ($[\text{GaCl}_3\text{OTf}]^-$, 57%), 210.7985 ($[\text{GaCl}_4]^-$, 100%).

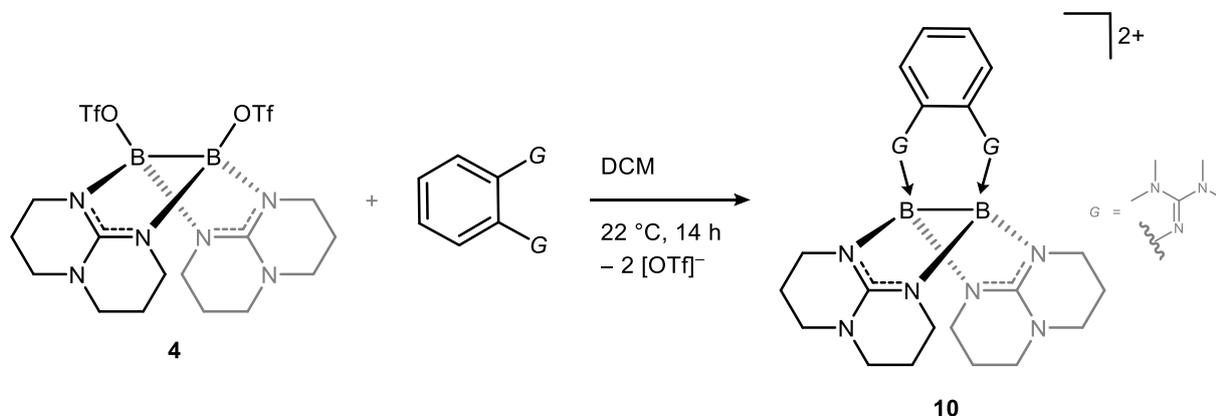
Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{B}_4\text{Ga}_4\text{Cl}_{14}\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: 1839.25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %):

ber. C: 20.90 H: 2.85 N: 9.14

gef. C: 20.90 H: 2.87 N: 9.63.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2949$ (w, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2886 (w, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 1669 (vs, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{N}$), 1639 (m, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{N}$), 1506 (vs), 1464 (s), 1446 (s), 1409 (s), 1388 (vs), 1349 (s), 1328 (vs), 1305 (s), 1289 (s), 1239 (vs), 1203 (vs), 1163 (s), 1115 (w), 1102 (w), 1071 (s), 1061 (m), 1042 (s), 1002 (vs), 901 (m), 881 (w), 813 (w), 795 (vw), 768 (vw), 739 (vw), 720 (m), 634 (vs), 610 (m), 584 (m), 534 (m), 516 (m), 471 (w) cm^{-1} .

4.4.4 Stabilisierung von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2]^{2+}$ durch Lewis-Basen4.4.4.1 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{btmgb})][\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 31 mg (0.05 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})_2]$ (**4**) und 16 mg (0.05 mmol) 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol (btmgb) in 1 mL abs. Dichlormethan gelöst. Nach 5 min bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der farblose Überstand anschließend mit einer Spritze abgenommen. Das Reaktionsprodukt wird nach Trocknen bei vermindertem Druck als farbloses Pulver erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung von **10** $[\text{OTf}]_2$ in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 40 mg (0.04 mmol), 84% der Theorie, farbloser Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -1.17$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -1.17$ (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 6.87$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 2H, H_{arom}), 6.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.22-3.03 (m, 16H, N- CH_2), 3.09 (s, 12H, N- CH_3), 2.89 (s, 12H, N- CH_3), 1.88-1.82 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 168.0$ (C_{gua}), 160.3 (C_q , hpp), 137.4 ($C_{\text{arom-N}}$), 124.0 (C_{arom}), 121.8 (C_{arom}), 120.5 (CF_3), 48.0 (N- CH_2), 42.8 (N- CH_2), 42.4 (N- CH_3), 41.4 (N- CH_3), 22.9 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.29$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 751.4139$ ($[\mathbf{10}(\text{OTf})]^+$, 100%), 301.2308 ($[\mathbf{10}]^{2+}$, 36%).

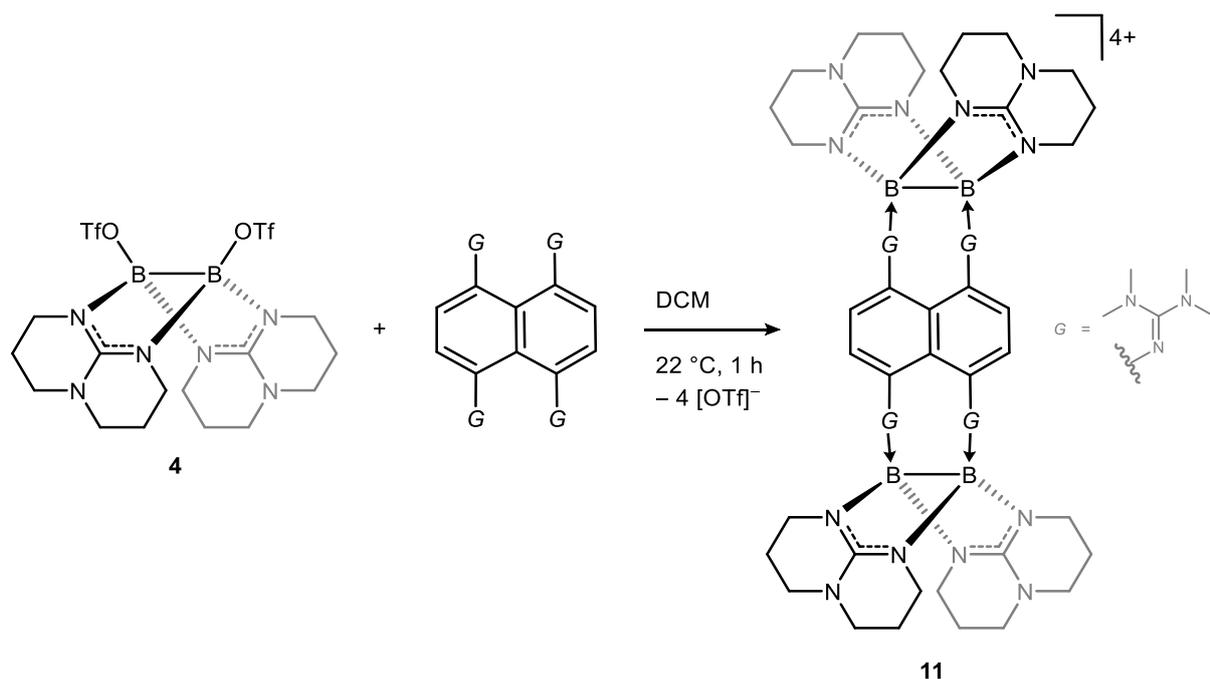
Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$, MW: 900.59 g·mol $^{-1}$, %):

ber. C: 42.68 H: 5.82 N: 18.66

gef. C: 42.36 H: 5.87 N: 19.10.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3022$ (vw), 2973 (w), 2926 (w, C_{hpp}-H), 2857 (w, C_{hpp}-H), 2793 (vw), 1592 (vs), 1549 (vs), 1514 (s), 1495 (m), 1472 (m), 1414 (m), 1401 (s), 1354 (vw), 1316 (m), 1262 (vs), 1224 (s), 1155 (s), 1139 (s), 1111 (m), 1091 (m), 1030 (vs), 996 (m), 964 (m), 917 (m), 900 (m), 879 (m), 857 (w), 827 (m), 779 (w), 745 (m), 695 (w), 673 (vw), 637 (vs), 598 (w), 572 (m), 530 (vw), 517 (m), 483 (vw), 423 (vw) cm $^{-1}$.

4.4.4.2 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4(\text{ttmgn})][\text{OTf}]_4$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 15 mg (0.03 mmol) 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-naphthalin (ttmgn) in 1.7 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit 30 mg (0.05 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und zwei Tage bei 4 °C gelagert. Die entstehenden gelben Kristalle von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_4 \cdot 6 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden von der überstehenden Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von $\mathbf{11}[\text{OTf}]_4$ bei -35 °C erhalten werden.

Ausbeute: 12 mg (0.01 mmol), 27% der Theorie, gelber Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 1.66$ (s, 4B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 1.66$ (s, 4B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 7.31\text{-}7.11$ (br, 4H, H_{arom}), 3.39-2.94 (m, 32H, N- CH_2), 2.80 (s, 48H, CH_3), 1.92-1.62 (m, 12H, CH_2), 1.03 (br, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 164.5$ (C_{gua}), 140.4 (br, C_{arom}), 125.8 (C_{arom}), 123.7 (C_{arom}), 120.5 (CF_3), 48.3 (N- CH_2), 47.5 (N- CH_2), 42.9 (N- CH_2), 42.4 (N- CH_3), 40.5 (N- CH_2), 22.7 (CH_2), 22.5 (CH_2) ppm.

Bedingt durch eine starke Signalverbreiterung konnte der ^{13}C -Peak des quartären hpp-Kohlenstoffs nicht detektiert werden.

 ^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.24$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 1027.6219$ ($[\text{ttmgn}(\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2)(\text{OTf})]^+$, 20%), 439.3342 ($[\text{ttmgn}(\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2)]^{2+}$, 100%), 294.2232 ($[\mathbf{11}]^{4+}$, 16%), 293.2253 ($[\text{ttmgnH}(\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2)]^{3+}$, 21%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{62}\text{H}_{100}\text{N}_{24}\text{B}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{F}_{12}$, MW: 1773.12 g·mol $^{-1}$, %):

ber.	C: 42.00	H: 5.68	N: 18.96
gef.	C: 41.51	H: 5.60	N: 19.03.

Elementaranalyse ($\text{C}_{62}\text{H}_{100}\text{N}_{24}\text{B}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{F}_{12} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: 1858.05 g·mol $^{-1}$, %):

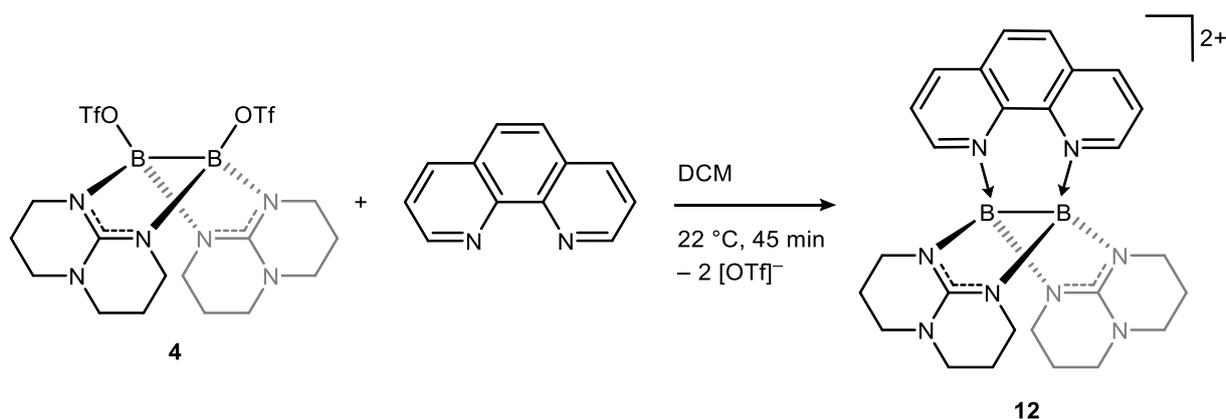
ber.	C: 40.73	H: 5.53	N: 18.09
gef.	C: 40.71	H: 5.22	N: 18.20.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2941$ (w, $\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 2870 (w, $\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 1590 (s), 1539 (s), 1472 (w), 1426 (w), 1396 (m), 1322 (m), 1266 (vs), 1223 (m), 1149 (s), 1030 (vs), 936 (vw), 912 (vw), 877 (vw), 821 (vw), 752 (vw), 637 (vs), 572 (w), 517 (w) cm $^{-1}$.

UV-Vis (MeCN, $c = 1.00 \cdot 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 207 (1.99 \cdot 10^5)$, 245 ($1.27 \cdot 10^5$), 295 ($3.67 \cdot 10^4$), 388 ($4.01 \cdot 10^4$), 402 ($4.06 \cdot 10^4$), 430 ($2.48 \cdot 10^4$) nm.

4.4.4.3 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{phen})][\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 29 mg (0.05 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 10 mg (0.06 mmol) Phenanthrolin (phen) vorgelegt und mit 2.0 mL abs. Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei bereits nach 5 min die Bildung eines hellgelben Niederschlags einsetzt. Der Überstand wird mit einer Spritze entfernt, das Produkt mit 0.5 mL abs. Dichlormethan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von $\text{12}[\text{OTf}]_2$ bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 34 mg (0.04 mmol), 90% der Theorie, hellgelber Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 0.02$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 0.02$ (s, 2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 9.42$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 9.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.42 (s, 2H, H_{arom}), 8.35 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.67-3.61 (m, 4H, N- CH_2), 3.38-3.32 (m, 4H, N- CH_2), 3.29-3.17 (m, 4H, N- CH_2), 3.13-3.06 (m, 4H, N- CH_2), 2.01-1.79 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 161.2$ ($C_{\text{q,hpp}}$), 151.3 (N- C_{aromH}), 146.9 ($C_{\text{q,arom-N}}$), 136.5 ($C_{\text{arom-H}}$), 134.8 ($C_{\text{q,arom}}$), 131.2 ($C_{\text{arom-H}}$), 127.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 120.6 (CF_3), 47.1 (N- CH_2), 41.7 (N- CH_2), 21.7 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.21$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 627.2448$ ($[\mathbf{12}(\text{OTf})]^+$, 100%), 239.1462 ($[\mathbf{12}]^{2+}$, 33%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$, MW: 776.36 g·mol $^{-1}$, %):

ber. C: 43.32 H: 4.15 N: 14.43

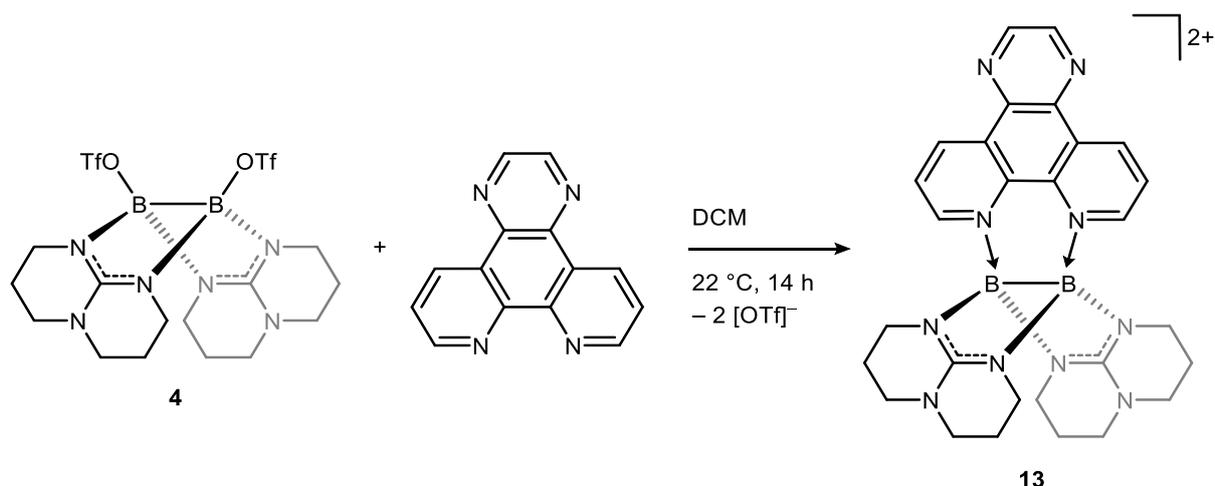
gef. C: 42.70 H: 4.25 N: 14.36.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3063$ (vw, $\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$) 2964 (w, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 2869 (vw, $\text{C}_{\text{hpp}}-\text{H}$), 1608 (w), 1590 (w), 1586 (w), 1540 (m), 1448 (vw), 1405 (vw), 1386 (vw), 1325 (w), 1263 (vs), 1231 (m), 1197 (w), 1147 (s), 1097 (vs), 1029 (vs), 958 (w), 919 (w), 863 (m), 799 (vs), 739 (m), 659 (vw), 636 (s), 596 (vw), 572 (w), 516 (m), 461 (vw) cm $^{-1}$.

UV-Vis (MeCN, $c = 4.29 \cdot 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$, $d = 1$ cm):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 205 (3.56 \cdot 10^4)$, 223 ($1.84 \cdot 10^4$), 274 ($1.51 \cdot 10^4$), 303 ($5.13 \cdot 10^3$), 336 ($1.90 \cdot 10^3$) nm.

4.4.4.4 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pzp})][\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 26 mg (0.04 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 11 mg (0.05 mmol) Pyrazino[2,3-*f*]phenanthrolin (pzp) in 1 mL abs. Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei bereits nach 10 min die Bildung eines gelben Niederschlags einsetzt. Die Suspension wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und die dunkelorange Lösung mit einer Spritze abgenommen. **13** $[\text{OTf}]_2$ wird im Vakuum getrocknet und als gelb-oranger Feststoff erhalten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Etherdiffusion in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von **13** $[\text{OTf}]_2$ bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 18 mg (0.02 mmol), 49% der Theorie, gelb-oranger Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -0.08$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -0.08$ (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 10.42$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 9.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, H_{arom}), 9.32 (s, 2H, H_{arom}), 8.56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2H, H_{arom}), 3.69-3.64 (m, 4H, N- CH_2), 3.41-3.35 (m, 4H, N- CH_2), 3.25-3.09 (m, 8H, N- CH_2), 2.03-1.81 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 158.8$ ($C_{q,hpp}$), 151.9 (CH_{arom}), 148.4 (CH_{arom}), 141.1 (CH_{arom}), 138.9 (C_{arom}), 133.5 (C_{arom}), 128.2 (CH_{arom}), 120.4 (CF_3), 47.7 ($N-CH_2$), 42.2 ($N-CH_2$), 22.3 (CH_2) ppm.

 $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, MeCN- d_3):

$\delta(^{13}\text{C}) = 151.0$ (CH_{arom}), 148.4 (CH_{arom}), 141.1 (CH_{arom}), 127.2 (CH_{arom}), 46.6 ($N-CH_2$), 41.1 ($N-CH_2$), 21.0 (CH_2) ppm.

 ^{13}C -DEPT-NMR (101 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 151.0$ (CH_{arom}), 148.3 (CH_{arom}), 141.2 (CH_{arom}), 127.2 (CH_{arom}), 46.8 ($N-CH_2$), 41.3 ($N-CH_2$), 21.3 (CH_2) ppm.

 ^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.33$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

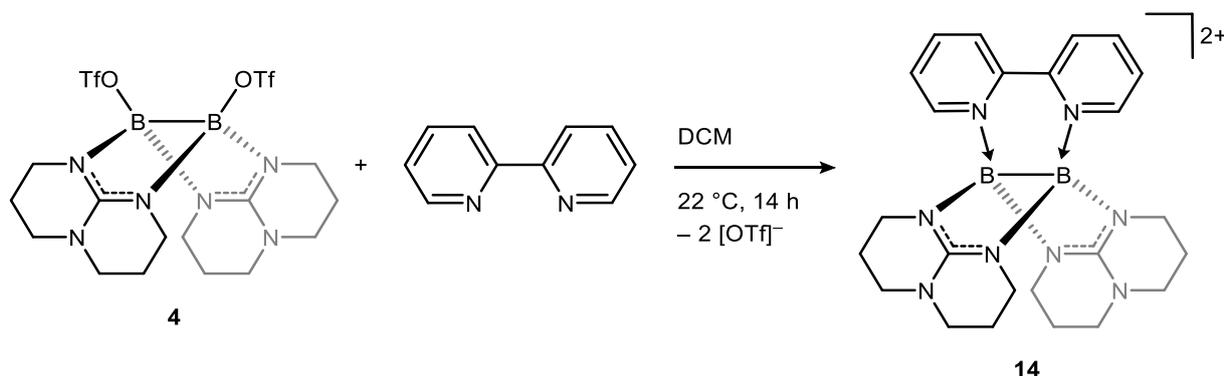
$m/z = 679.2510$ ($[\mathbf{13}(\text{OTf})]^+$, 100%), 265.1494 ($[\mathbf{13}]^{2+}$, 43%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$, MW: 828.39 g·mol $^{-1}$, %):

ber.	C: 43.50	H: 3.89	N: 16.91
gef.	C: 44.34	H: 4.68	N: 16.98.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3074$ (vw, $C_{arom}-H$), 2960 (vw, $C_{hpp}-H$), 2869 (vw, $C_{hpp}-H$), 1599 (s), 1570 (m), 1540 (s), 1468 (w), 1459 (w), 1446 (w), 1393 (w), 1324 (m), 1272 (vs), 1260 (vs), 1224 (m), 1151 (s), 1100 (vw), 1078 (vw), 1047 (w), 1030 (vs), 956 (vw), 914 (vw), 851 (vw), 805 (vw), 741 (w), 637 (vs), 573 (w), 517 (w), 437 (vw) cm $^{-1}$.

4.4.4.5 Synthese von $\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(2,2'\text{-bpy})\}[\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 54 mg (0.09 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 16 mg (0.10 mmol) 2,2'-Bipyridin (2,2'-bpy) in 1.7 mL abs. Dichlormethan vorgelegt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Die Suspension wird zwecks vollständigen Umsatzes über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der zurückbleibende Feststoff in abs. Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit abs. Diethylether überschichtet. **14** $[\text{OTf}]_2$ wird in Form von gelben, für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen erhalten.

Ausbeute: 41 mg (0.05 mmol), 60% der Theorie, gelber Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -0.32$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -0.32$ (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 9.03$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.55 (m, br, 2H, H_{arom}), 8.10 (m, 2H, H_{arom}), 3.58-3.52 (m, 4H, N- CH_2), 3.34-3.28 (m, 4H, N- CH_2), 3.21-3.08 (m, 8H, N- CH_2), 1.97-1.78 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 160.7$ ($C_{\text{q,hpp}}$), 149.0 ($C_{\text{arom-H}}$), 147.4 (C_{arom}), 145.4 ($C_{\text{arom-H}}$), 131.0 ($C_{\text{arom-H}}$), 129.4 ($C_{\text{arom-H}}$), 122.1 (q, CF_3), 47.5 (N- CH_2), 42.1 (N- CH_2), 22.2 (CH_2) ppm.

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, MeCN- d_3):

$\delta(^{13}\text{C}) = 148.2$ ($C_{\text{arom-H}}$), 144.6 ($C_{\text{arom-H}}$), 130.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 128.6 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.7 (N-CH_2), 41.2 (N-CH_2), 21.3 (CH_2) ppm.

^{13}C -DEPT-NMR (101 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 148.2$ ($C_{\text{arom-H}}$), 144.6 ($C_{\text{arom-H}}$), 130.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 128.6 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.7 (N-CH_2), 41.2 (N-CH_2), 40.8 (N-CH_2), 20.9 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.30$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 603.2450$ ($[\mathbf{14}(\text{OTf})]^+$, 100%), 227.1462 ($[\mathbf{14}]^{2+}$, 11%).

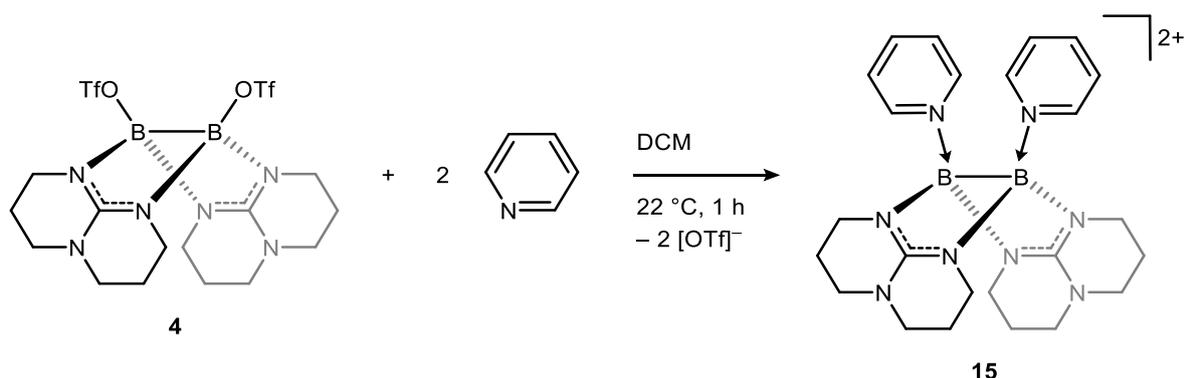
Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{B}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_6$, MW: $752.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %):

ber. C: 41.51 H: 4.29 N: 14.89

gef. C: 40.97 H: 4.12 N: 14.92.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3237$ (w), 3148 (w), 3114 (w), 3089 (m), 3032 (w), 2957 (s, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 2868 (s, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 1611 (vs), 1542 (s), 1481 (m), 1443 (s), 1413 (m), 1383 (m), 1357 (m), 1326 (s), 1287 (s), 1232 (s), 1203 (m), 1153 (m), 1101 (m), 1089 (m), 1057 (m), 1045 (m), 1029 (m), 959 (m), 912 (m), 871 (w), 844 (s), 792 (s), 771 (s), 746 (vs), 723 (m), 682 (w), 635 (vs), 589 (vs), 572 (vs), 517 (vs), 478 (m), 461 (w), 442 (w) cm^{-1} .

4.4.4.6 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})(\text{py})\}_2][\text{OTf}]_2$ (NMR-Versuch)

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wird unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 26 mg (0.04 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) in 0.6 mL Dichlormethan gelöst und 8 μL (0.09 mmol) trockenes, entgastes Pyridin (py) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort hellgelb. Nach einer Reaktionszeit von 1 h kann das Ende der Reaktion anhand der vollständigen Umsetzung der Edukte in den NMR-Spektren beobachtet werden.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 4.10$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 4.12$ (s, 2B) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 8.57$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 2H, H_{arom}), 8.49 (m, 2H, H_{arom}), 7.83 (m, 1H, H_{arom}), 7.73 (pt, 1H, H_{arom}), 7.56 (pt, 2H, H_{arom}), 7.35 (br, 2H, H_{arom}), 3.48-3.16 (m, 16H, N- CH_2), 2.34-2.24 (m, 3H, CH_2), 2.05-1.97 (m, 5H, CH_2) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

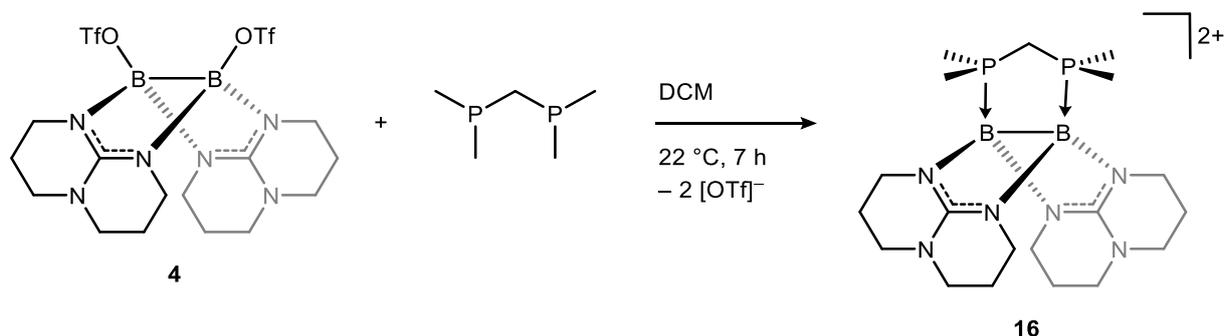
$\delta(^{13}\text{C}) = 149.0$ ($C_{\text{arom-H}}$), 143.7 ($C_{\text{arom-H}}$), 140.6 ($C_{\text{arom-H}}$), 127.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 124.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.8 (N- CH_2), 39.8 (N- CH_2), 20.9 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -78.87$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 605.2609$ ($[\text{15}(\text{OTf})]^+$, 100%).

4.4.4.7 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dmbp})][\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 40 mg (0.07 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) in 1.5 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit 10 mg (0.07 mmol) 1,1-Dimethyl-1,1'-methylenebisphosphin (dmbp) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 7 h bei Raumtemperatur, unter Bildung eines Niederschlags, gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Phosphins im Vakuum wird der farblose Rückstand in 2.0 mL Dichlormethan gelöst und mit 5.0 mL *n*-Pentan überschichtet. Die entstehenden farblosen Kristalle von $\text{16}[\text{OTf}]_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 27 mg (0.04 mmol), 52% der Theorie, farbloser Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 0.25$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 0.25$ (s, 2B) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.38\text{-}3.17$ (m, 16H, N- CH_2), 3.02 (t, 2H, CH_2), 2.08-1.90 (m, 8H, CH_2), 1.71-1.68 (m, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 159.5$ (C_q), 121.4 (CF_3), 47.1 (N- CH_2), 44.4 (N- CH_2), 29.9 (P- CH_2), 22.2 (CH_2), 8.9 (CH_3) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta(^{13}\text{C}) = 46.2$ (N- CH_2), 43.7 (N- CH_2), 29.0 (P- CH_2), 21.3 (CH_2), 7.9 (CH_3) ppm.

¹⁹F-NMR (376 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = -78.88$ (s, [SO₃CF₃]⁻) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂):

$\delta = 1.74$ (br, 2P) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 583.2335$ ([**16**(OTf)]⁺, 100%).

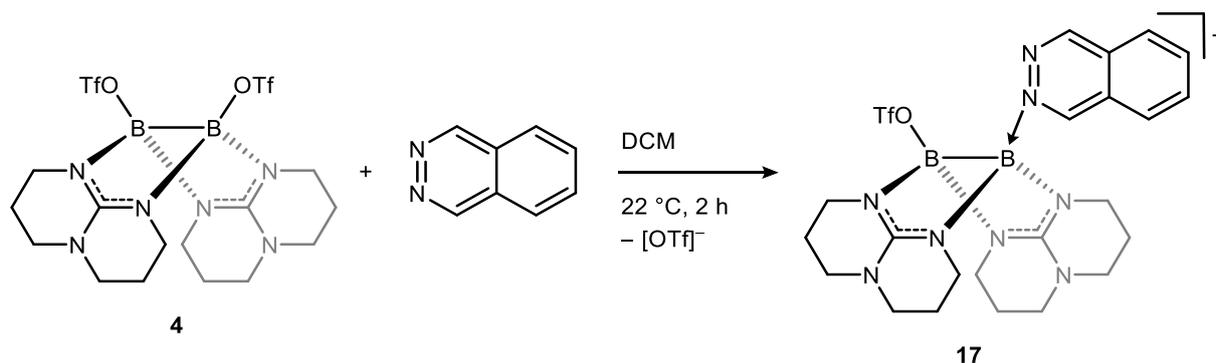
Elementaranalyse (C₂₁H₃₈N₆B₂P₂O₆S₂F₆ · 0.5 CH₂Cl₂, MW: 774.73 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 33.33 H: 5.07 N: 10.85

gef. C: 33.48 H: 4.78 N: 10.66.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3053$ (vw), 2953 (m, C_{hpp}-H), 2920 (w, C_{hpp}-H), 2876 (m, C_{hpp}-H), 1602 (s), 1540 (s), 1474 (w), 1398 (m), 1374 (m), 1324 (s), 1259 (s), 1224 (s), 1151 (s), 1049 (s), 1030 (vs), 969 (s), 958 (s), 917 (s), 850 (s), 755 (s), 731 (s), 689 (m), 636 (vs), 572 (s), 517 (vs), 483 (w), 460 (w) cm⁻¹.

4.4.4.8 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{phaz})(\text{OTf})][\text{OTf}]$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 22 mg (0.04 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 5 mg (0.04 mmol) Phthalazin (phaz) vorgelegt und in 0.6 mL abs. Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung färbt sich sofort gelb. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das verbleibende Produkt im Vakuum getrocknet. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethan-Lösung von **17** $[\text{OTf}]$ mit abs. *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 24 mg (0.03 mmol), 90% der Theorie, gelber Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, DCM):

$\delta = 5.90$ (s, *BOTf*), 1.89 (s, *BN*) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DCM):

$\delta = 5.90$ (s, *BOTf*), 1.89 (s, *BN*) ppm.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 9.61$ (s, 1H, N- CH_{arom}), 9.45 (s, 1H, N- CH_{arom}), 8.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_{arom}), 8.22 (m, 2H, CH_{arom}), 8.20-8.15 (m, 1H, CH_{arom}), 3.46-3.16 (m, 16H, N- CH_2), 2.20-1.93 (m, 8H, CH_2) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}\text{C}) = 153.4$ ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 149.3 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 137.0 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 135.0 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 127.1 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 47.0 (N- CH_2), 39.8 (N- CH_2), 38.9 (N- CH_2), 21.6 (CH_2), 21.3 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, DCM):

$\delta = -79.20$ (s, B- SO_3CF_3), -78.85 (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 577.2304$ ([17]⁺, 57%).

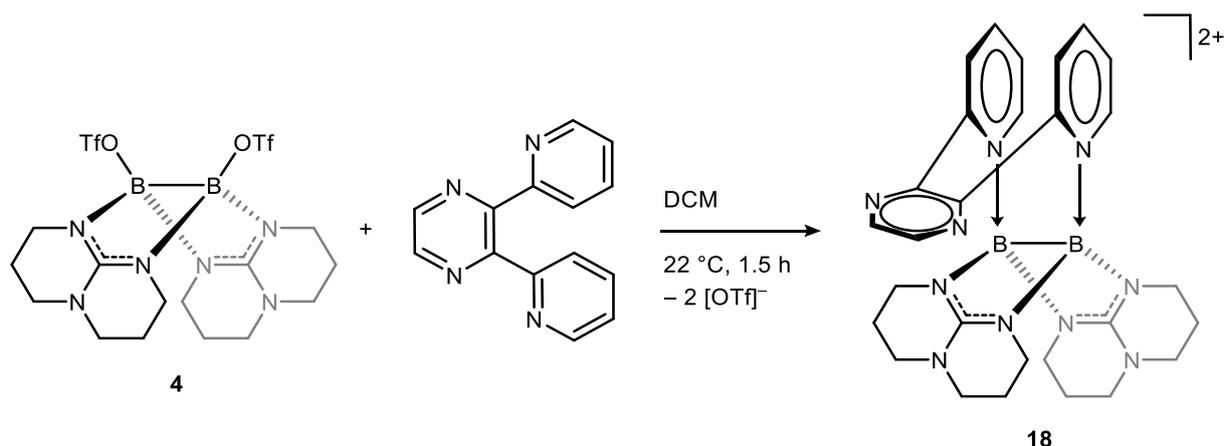
Elementaranalyse (C₂₄H₃₀N₈B₂S₂O₆F₆, MW: 726.30 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 39.69 H: 4.16 N: 15.43

gef. C: 39.65 H: 4.89 N: 14.95.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3322$ (w), 3247 (w), 3174 (w), 3052 (w), 2962 (w, C_{hpp}-H), 2877 (w, C_{hpp}-H), 1633 (s), 1604 (s), 1551 (s), 1448 (m), 1381 (m), 1325 (s), 1276 (s), 1155 (s), 1097 (m), 1062 (m), 1030 (s), 915 (w), 868 (w), 800 (m), 758 (m), 637 (vs), 573 (m), 517 (s), 473 (w) cm⁻¹.

4.4.4.9 Synthese von $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dpp})][\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 25 mg (0.04 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 10 mg (0.04 mmol) 2,3-Di-2-pyridinylpyrazin (dpp) in 3.5 mL abs. Dichlormethan gelöst. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 3.5 mL abs. *n*-Pentan überschichtet. Es bildet sich ein braunes Öl, aus welchem nach sieben Tagen gelbe Kristalle von $\mathbf{18}[\text{OTf}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden. Das Lösungsmittel und verbleibendes Öl werden abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Aufgrund schwankender isolierter Produktmengen wird die Ausbeute mittels Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

Ausbeute: 70% der Theorie, Bestimmung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.44$ (s, 2B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 3.46$ (s, 2B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 8.93$ (s, 2H, $C_{\text{arom-H}}$), 8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2H, $C_{\text{arom-H}}$), 8.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, $C_{\text{arom-H}}$), 7.88 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, $C_{\text{arom-H}}$), 7.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, $C_{\text{arom-H}}$), 3.55–3.27 (m, 8H, N- CH_2), 3.18–3.08 (m, 4H, N- CH_2), 2.86–2.71 (m, 4H, N- CH_2), 2.35–2.24 (m, 2H, CH_2), 2.12–2.07 (m, 2H, CH_2), 1.85–1.65 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = 162.2$ ($C_{\text{q,hpp}}$), 158.3 ($C_{\text{q,hpp}}$), 150.6 (C_{arom}), 147.7 (C_{arom}), 145.7 ($C_{\text{arom-H}}$), 145.2 ($C_{\text{arom-H}}$),

143.3 ($C_{\text{arom-H}}$), 131.0 ($C_{\text{arom-H}}$), 128.7 ($C_{\text{arom-H}}$), 121.5 (q, CF_3), 48.0 ($N-CH_2$), 46.9 ($N-CH_2$), 41.4 ($N-CH_2$), 41.0 ($N-CH_2$), 21.9 (CH_2), 20.6 (CH_2) ppm.

$^1H,^{13}C$ -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}C) = 145.0$ ($C_{\text{arom-H}}$), 144.7 ($C_{\text{arom-H}}$), 142.8 ($C_{\text{arom-H}}$), 130.4 ($C_{\text{arom-H}}$), 128.1 ($C_{\text{arom-H}}$), 47.2 ($N-CH_2$), 46.2 ($N-CH_2$), 40.6 ($N-CH_2$), 21.2 (CH_2), 20.0 (CH_2) ppm.

^{13}C -DEPT-NMR (101 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 145.2$ ($C_{\text{arom-H}}$), 144.7 ($C_{\text{arom-H}}$), 142.8 ($C_{\text{arom-H}}$), 130.5 ($C_{\text{arom-H}}$), 128.2 ($C_{\text{arom-H}}$), 47.5 ($N-CH_2$), 46.4 ($N-CH_2$), 40.8 ($N-CH_2$), 40.5 ($N-CH_2$), 21.4 (CH_2), 20.1 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, DCM- d_2):

$\delta = -78.81$ (s, $[SO_3CF_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 681.2668$ ($[18(OTf)]^+$, 100%).

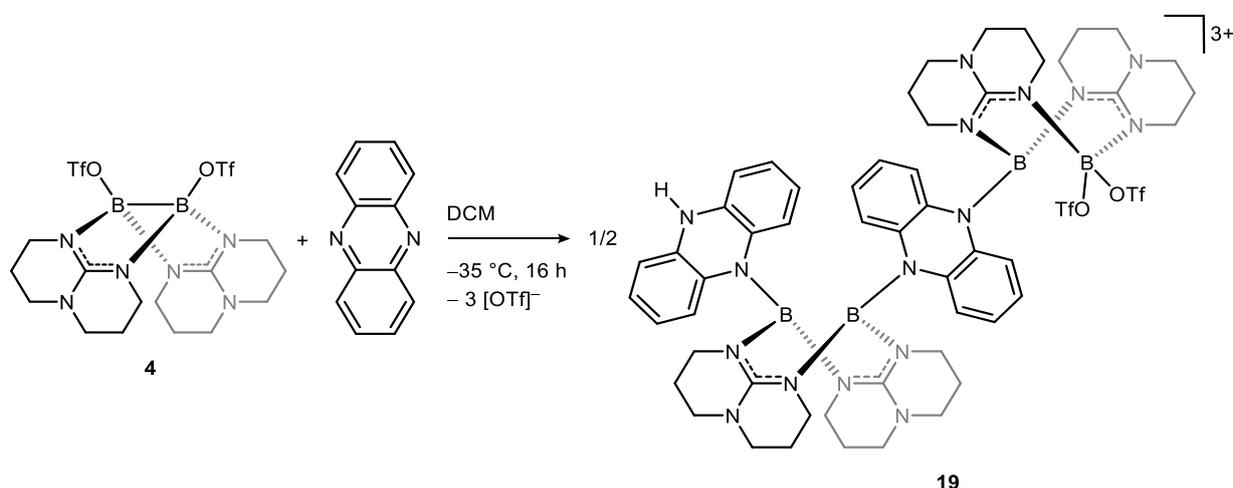
Elementaranalyse ($C_{30}H_{34}N_{10}B_2S_2O_6F_6 \cdot 0.5 CH_2Cl_2$, MW: 872.87 g·mol $^{-1}$, %):

ber. C: 41.97 H: 4.04 N: 16.05

gef. C: 42.02 H: 4.13 N: 16.38.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3136$ (vw), 3076 (vw), 2954 (w), 2871 (w), 1613 (s), 1571 (w), 1541 (s), 1491 (vw), 1448 (w), 1395 (w), 1329 (m), 1266 (s), 1222 (m), 1191 (w), 1152 (s), 1107 (w), 1096 (w), 1057 (w), 1029 (vs), 962 (w), 916 (w), 865 (w), 845 (w), 811 (vw), 782 (m), 753 (w), 726 (vw), 708 (vw), 637 (vs), 600 (w), 572 (w), 517 (m) 489 (vw), 448 (vw) cm $^{-1}$.

4.4.5 Reduktion organischer Liganden durch $\{B(\mu\text{-hpp})\}_2^{2+}$ 4.4.5.1 Synthese von $[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3$ 

Es werden 20 mg (0.03 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 7 mg (0.04 mmol) Phenazin in einem ausgeheizten Young-NMR-Rohr unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und mit 0.65 mL abs. Dichlormethan versetzt. Beide Ausgangsstoffe lösen sich bereits bei Raumtemperatur vollständig und es wird ein schneller Farbumschlag der Lösung nach dunkelrot beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei das Produkt **19** $[\text{OTf}]_3$ in Form von hellgelben Plättchen direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert. Die entstehenden Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und bei vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 15 mg (**19** $[\text{OTf}]_3 \cdot 5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $7.0 \cdot 10^{-3}$ mmol), 62% der Theorie bezogen auf **2**, hellgelber, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (400 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 7.83\text{-}6.51$ (m, 16H, H_{arom}), 5.45 (s, CH_2Cl_2), $3.81\text{-}2.70$ (m, 32H, N-CH_2), $2.33\text{-}1.29$ (m, 16H, CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = -76.88$ (br, $\text{B-SO}_3\text{CF}_3$), -79.19 (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 447.1957$ ($[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})_2\text{B}]^+$, 100%).

Massenspektrum (HR-ESI⁻):

$m/z = 148.9262$ ([SO₃CF₃]⁻, 100%).

Elementaranalyse (C₅₇H₆₄N₁₆B₄S₅O₁₅F₁₅ · 5 CH₂Cl₂, MW: 2126.45 g·mol⁻¹, %):

ber. C: 35.02 H: 3.51 N: 10.54

gef. C: 34.90 H: 3.21 N: 10.11.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

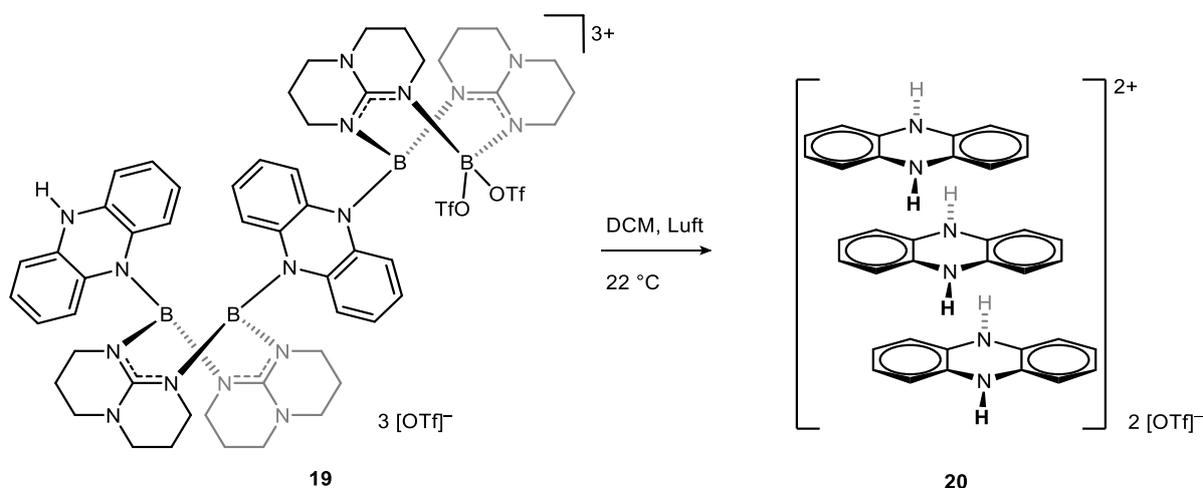
$\tilde{\nu} = 3211$ (vw, N–H), 3120 (vw), 2962 (vw, C_{hpp}–H), 2833 (vw, C_{hpp}–H), 1636 (m), 1531 (m), 1505 (w), 1477 (m), 1449 (w), 1387 (m), 1327 (m), 1260 (vs), 1153 (s), 1085 (w), 1071 (w), 1030 (vs), 984 (m), 953 (w), 922 (w), 864 (vw), 802 (w), 756 (w), 638 (vs), 572 (w), 517 (m) cm⁻¹.

UV-Vis (DCM, $c = 1.10 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹, $d = 1$ cm, Inertbedingungen):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 359 (9.52 \cdot 10^3), 382 (7.75 \cdot 10^3)$.

UV-Vis (DCM, $c = 1.10 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹, $d = 1$ cm, nach 2.5 h Luftexposition):

$\lambda_{\max} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 340 (1.64 \cdot 10^4), 431 (4.90 \cdot 10^3), 447 (6.39 \cdot 10^3), 761 (1.16 \cdot 10^3)$ nm.

4.4.5.2 Luftoxidation von $[(\text{Hpz})\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})\text{B}(\mu\text{-hpp})\text{B}(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3$ 

Die Verbindung **19** $[\text{OTf}]_3$ wird in abs. Dichlormethan aufgenommen und bei Raumtemperatur an Luft gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort dunkelgrün. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwarzgrüne Kristalle werden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten.

Massenspektrum (HR-ESI⁻):

$m/z = 148.9262$ ($[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$, 100%).

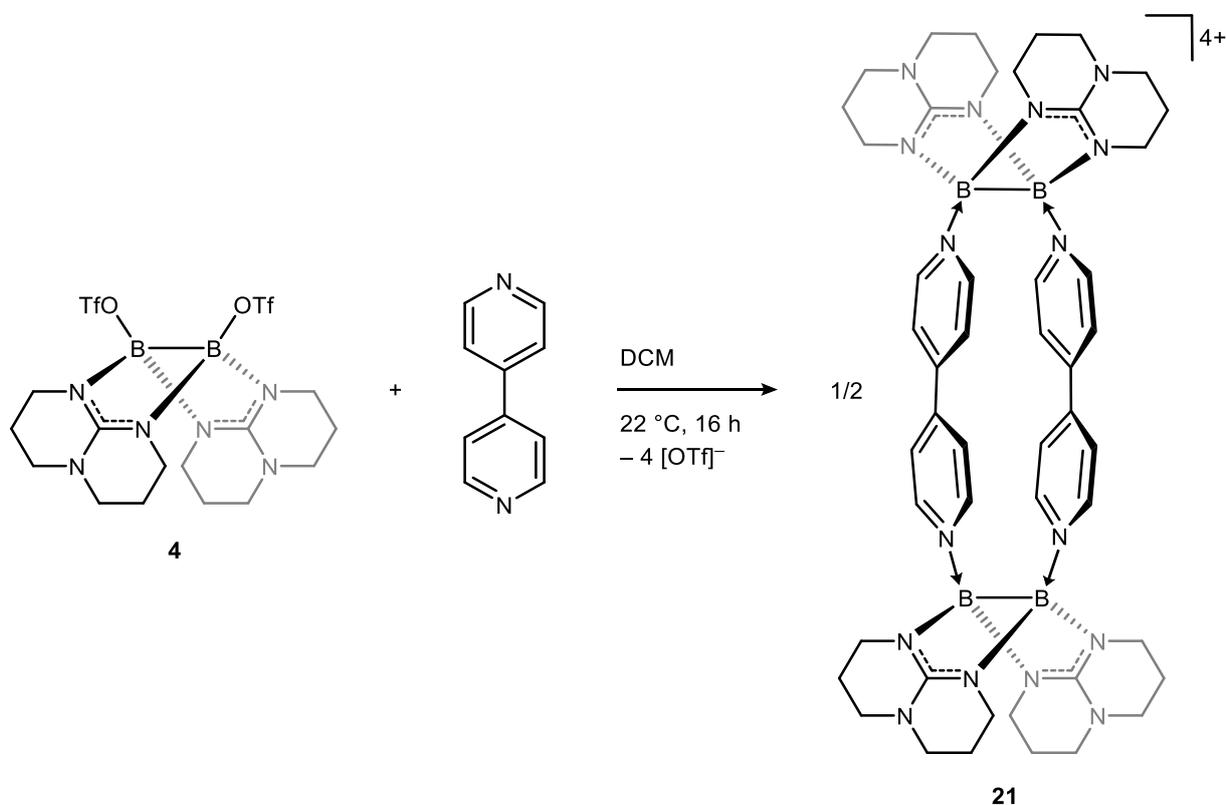
UV-Vis (MeCN, $c = 1.18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 206 (1.79 \cdot 10^4), 247 (6.87 \cdot 10^4), 362 (8.33 \cdot 10^3), 448 (3.07 \cdot 10^3) \text{ nm}.$

EPR-Spektroskopie (X-Band, $\sim 9.63 \text{ GHz}$, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$):

$g(\text{DCM}) = 2.0004.$

$g(\text{Feststoff}) = 2.0005.$

4.4.6 Aufbau von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2\}^{2+}$ -basierten kationischen Makrozyklen4.4.6.1 Synthese von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_2[OTf]_4$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre 113 mg (0.19 mmol) $[(\text{TfO})B(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 32 mg (0.21 mmol) 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy) vorgelegt und 4.5 mL abs. Dichlormethan hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die zunächst dunkelgrüne Farbe der Suspension nach orange umschlägt. Das Produkt wird durch Überschichten mit 4.5 mL *n*-Pentan direkt aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert. Die dunkelroten Kristalle von $\mathbf{21}[\text{OTf}]_4 \cdot x \text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden unter einem Mikroskop von hellgelbem, amorphem Nebenprodukt sortiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (0.03 mmol), 31% der Theorie, roter Feststoff.

^{11}B -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 3.90$ (s, 4B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 3.90$ (s, 4B) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 8.21$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 8H, H_{arom}), 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 8H, H_{arom}), 3.47 - 3.28 (m, 32H, N- CH_2), 2.22 - 2.02 (m, 16H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = 161.3$ ($C_{\text{q,hpp}}$), 145.7 (C_{arom}), 145.2 ($C_{\text{arom-H}}$), 125.9 ($C_{\text{arom-H}}$), 47.9 (N- CH_2), 41.2 (N- CH_2), 22.3 (CH_2) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, MeCN- d_3):

$\delta(^{13}\text{C}) = 144.4$ ($C_{\text{arom-H}}$), 124.8 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.9 (N- CH_2), 40.1 (N- CH_2), 21.2 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, MeCN- d_3):

$\delta = -79.17$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

^{11}B -NMR (128 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 3.22$ (s, 4B) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 3.20$ (s, 4B) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}\text{C}) = 144.7$ ($C_{\text{arom-H}}$), 125.3 ($C_{\text{arom-H}}$), 46.9 (N- CH_2), 40.1 (N- CH_2), 21.0 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, DCM- d_2):

$\delta = -78.79$ (s, $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 1355.4485$ ($[\mathbf{21}(\text{OTf})_3]^+$, 11%), 759.3147 ($[(\text{bpy})_2(\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2)(\text{OTf})]^+$, 100%), 603.2457 ($[\mathbf{21}(\text{OTf})_2]^{2+}$, 92%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{B}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{F}_{12} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: $1547.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %):

ber. C: 40.76 H: 4.23 N: 14.49

gef. C: 40.76 H: 4.41 N: 14.66.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3237$ (w), 3111 (w), 3029 (vw), 2948 (m, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 2872 (m, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 1623 (vs), 1545 (vs), 1488 (m), 1424 (m), 1399 (m), 1376 (w), 1326 (s), 1274 (s), 1225 (s), 1152 (s), 1101 (m),

1055 (m), 1029 (s), 974 (m), 913 (m), 872 (w), 843 (s), 745 (m), 702 (vw), 636 (vs), 593 (w), 572 (s), 517 (s), 482 (w) cm^{-1} .

UV-Vis (DCM, $c = 3.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

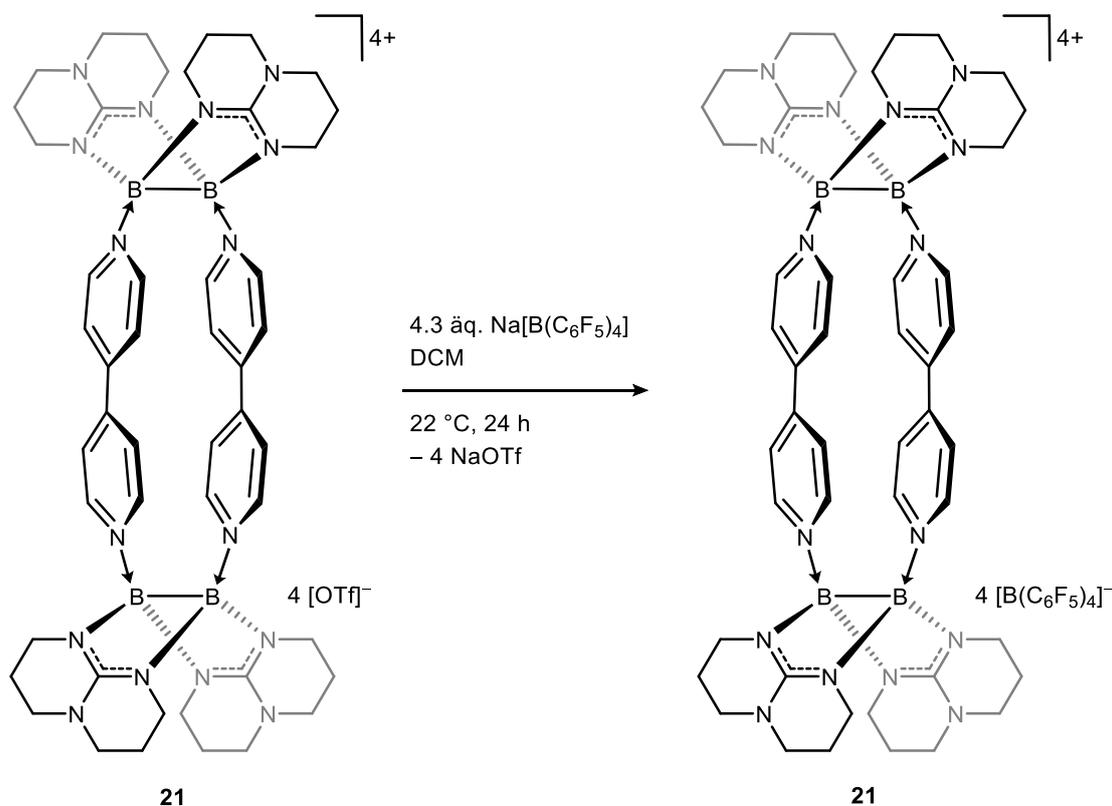
$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 397 (1.96 \cdot 10^4), 251 (3.40 \cdot 10^4) \text{ nm}$.

CV (DCM, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$):

$E_{1/2} = -1.10$ (rev, $1e^-$, $-1.04/-1.15$), -1.30 (rev, $1e^-$, $-1.26/-1.37$), -1.71 (rev, $2e^-$, $-1.60/-1.82$) V.

CV (MeCN, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$):

$E_{1/2} = -1.14$ (rev, $1e^-$, $-1.10/-1.17$), -1.33 (rev, $1e^-$, $-1.29/-1.36$), -1.80 (rev, $2e^-$, $-1.75/-1.86$), -2.06 (rev, $1e^-$, $-2.02/-2.09$) V.

4.4.6.2 Synthেসে বন $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_2[B(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 20 mg (0.01 mmol) $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(4,4'\text{-bpy})\}_2[\text{OTf}]_4 \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**21** $[\text{OTf}]_4 \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$) in 2 mL abs. Dichlormethan gelöst und mit einer Suspension aus 39 mg (0.06 mmol) Natrium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat in 3 mL abs. Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Inertbedingungen filtriert. Nach Überschichten des Filtrats mit 5 mL abs. *n*-Pentan bildet sich ein oranges Öl, welches von dem Überstand getrennt und im Vakuum getrocknet wird. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer mit *n*-Pentan überschichteten Dichlormethan-Lösung von **21** $[B(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4$ bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 9 mg ($2.4 \cdot 10^{-3}$ mmol), 19% der Theorie, oranger Feststoff.

$^{11}\text{B-NMR}$ (193 MHz, $\text{MeCN-}d_3$):

$\delta = 4.17$ (br, 4B, **21**), -16.71 (s, 4B, $[B(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (128 MHz, $\text{DCM-}d_2$):

$\delta = -16.71$ (s, 4B, $[B(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (128 MHz, DCM- d_2):

$\delta = -16.71$ (s, 4B, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 8.00$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 8H, $\text{C}_{\text{arom-H}}$), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 8H, $\text{C}_{\text{arom-H}}$), 3.57-3.25 (m, 32H, N- CH_2), 2.28-2.02 (m, 16H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DCM- d_2):

$\delta = 160.8$ ($\text{C}_{\text{q,hpp}}$), 148.7 (dm, *o*-CF, $^1J_{^{13}\text{C},^{19}\text{F}} = 255$ Hz), 145.1 ($\text{C}_{\text{q,arom}}$), 144.0 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 138.7 (dm, *p*-CF, $^1J_{^{13}\text{C},^{19}\text{F}} = 245$ Hz), 136.8 (dm, *m*-CF, $^1J_{^{13}\text{C},^{19}\text{F}} = 244$ Hz), 124.8 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 124.2 (br, C_{ipso}), 48.0 (N- CH_2), 41.3 (N- CH_2), 22.0 (CH_2) ppm.

$^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (400 MHz, DCM- d_2):

$\delta(^{13}\text{C}) = 143.7$ ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 124.2 ($\text{C}_{\text{arom-H}}$), 47.3 (N- CH_2), 21.1 (CH_2) ppm.

^{19}F -NMR (376 MHz, DCM- d_2):

$\delta = -132.99$ (br, *o*-CF), -163.07 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.5$ Hz, *p*-CF), -167.20 (pt, $^3J_{\text{FF}} = 17.6$ Hz, *m*-CF) ppm.

Massenspektrum (HR-ESI $^+$):

$m/z = 1133.2761$ ($[\text{21}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2]^{2+}$, 39%).

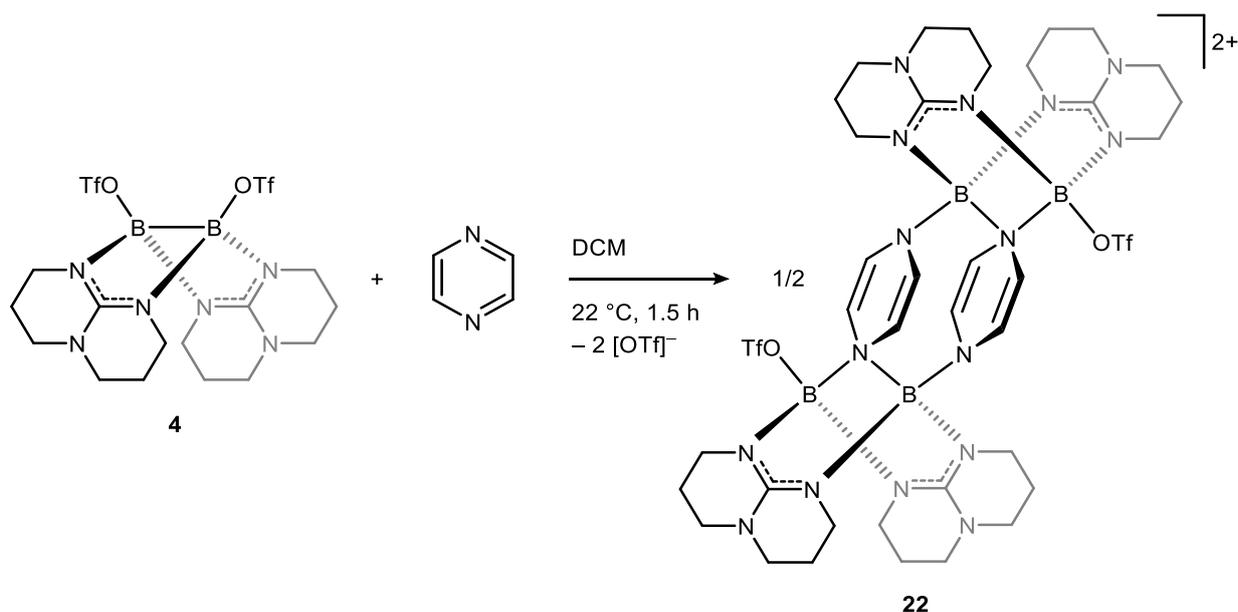
Elementaranalyse ($\text{C}_{144}\text{H}_{64}\text{N}_{16}\text{B}_8\text{F}_{80} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: 3709.49 g·mol $^{-1}$, %):

ber. C: 46.95 H: 1.79 N: 6.04

gef. C: 46.77 H: 2.29 N: 6.14.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2964$ (vw, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 2881 (vw, $\text{C}_{\text{hpp-H}}$), 1704 (vw), 1644 (m), 1620 (m), 1540 (m), 1514 (s), 1464 (vs), 1375 (w), 1325 (m), 1271 (m), 1230 (w), 1189 (vw), 1089 (s), 1043 (w), 979 (vs), 910 (vw), 836 (w), 772 (w), 756 (m), 684 (m), 662 (m), 609 (vw), 573 (vw), 480 (vw) cm $^{-1}$.

4.4.6.3 Synthese von $\{[B(\mu\text{-hpp})]_2(\text{pyr})(\text{OTf})_2\}[\text{OTf}]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre 25 mg (0.04 mmol) $[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$ (**4**) und 4 mg (0.05 mmol) 1,4-Diazin (pyr) vorgelegt und mit 3.5 mL abs. Dichlormethan versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 3.5 mL abs. *n*-Pentan überschichtet. Das Produkt **22** $[\text{OTf}]_2$ kristallisiert in Form von orangen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Plättchen.

Ausbeute: 5 mg (**22** $[\text{OTf}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $3.0 \cdot 10^{-3}$ mmol), 17% der Theorie, oranger, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff.

Massenspektrum (HR-ESI⁺):

$m/z = 1203.3832$ ($[\text{22}(\text{OTf})]^+$, 100%), 527.2147 ($[\text{22}]^{2+}$, 30%).

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{B}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{F}_{12} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: $1437.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %):

ber. C: 34.26 H: 4.07 N: 15.59

gef. C: 33.71 H: 4.34 N: 15.67.

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3245$ (w), 2963 (m, $\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 2879 (w, $\text{C}_{\text{hpp}}\text{-H}$), 1633 (s), 1597 (vs), 1545 (vs), 1461 (m), 1404 (m), 1381 (s), 1325 (s), 1262 (s), 1211 (s), 1161 (vs), 1089 (s), 1030 (vs), 970 (s), 876 (w), 860 (w), 802 (m), 756 (vw), 731 (vw), 708 (vw), 638 (vs), 573 (w), 518 (s), 483 (w) cm^{-1} .

UV-Vis (DCM, $c = 4.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 227 (2.29 \cdot 10^4)$, $301 (3.23 \cdot 10^3)$, $449 (2.80 \cdot 10^3) \text{ nm}$.

-
- [1] F. Jones, *J. Chem. Soc.* **1879**, 35, 41.
- [2] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 45, 3539–3568.
- [3] A. Stock, K. Kriederici, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 1959–1971.
- [4] S. H. Bauer, *Chem. Rev.* **1942**, 31, 43–75.
- [5] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 614–615.
- [6] W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 894–902.
- [7] K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1482.
- [8] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1135.
- [9] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst. A* **1970**, 26, 196.
- [10] H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1060–1064.
- [11] G. Süß-Fink, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 90–100.
- [12] J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 868.
- [13] W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 985–988.
- [14] W. H. Eberhardt, B. Crawford Jr., W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 989–1001.
- [15] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 212–217.
- [16] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, **2007**.
- [17] M. E. O'Neill, K. Wade, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 461–464.
- [18] W. N. Lipscomb, *Science* **1977**, 196, 1047–1055.
- [19] W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 257–262.
- [20] K. Harri Krishna Reddy, E. D. Jemmis, *Dalt. Trans.* **2013**, 42, 10633–10639.
- [21] C. Janiak, *Nichtmetallchemie*, Shaker Verlag, Aachen, **2007**.
- [22] B. Ruscic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4576–4581.
- [23] M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5677–5680.
- [24] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1053–1057.
- [25] T. E. Simos, *Structure and Properties of Clusters: From a Few Atoms to Nanoparticles*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [26] Z. J. Lesnikowski, *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 7738–7758.

- [27] B. Ringstrand, *Liq. Cryst. Today* **2013**, *22*, 22–35.
- [28] H.-J. Zhai, Y.-F. Zhao, W.-L. Li, Q. Chen, H. Bai, H.-S. Hu, Z. A. Piazza, W.-J. Tian, H.-G. Lu, Y.-B. Wu, et al., *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727–731.
- [29] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **1997**.
- [30] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667.
- [31] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- [32] J. Cid, H. Gulyás, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558–3570.
- [33] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [34] G. A. Molander, N. Ellis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275–286.
- [35] S. Darses, J.-P. Genet, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288–325.
- [36] W. E. Geiger, N. G. Connely, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [37] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.
- [38] T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3265–3266.
- [39] G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5293–5298.
- [40] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809.
- [41] G. Urry, H. I. Schlesinger, A. G. Garrett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.
- [42] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 547.
- [43] D. A. Kleier, J. Bicerano, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 216–218.
- [44] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [45] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6242–6245.
- [46] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejckikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.
- [47] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482.
- [48] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482–483.
- [49] H. Klusik, A. Berndt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C17–C19.
- [50] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200.
- [51] T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175.
- [52] M. Baudler, K. Rockstein, W. Oehlert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1149–1152.
- [53] C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774.
- [54] C. J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [55] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.

- [56] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [57] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088.
- [58] H. Braunschweig, C. W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [59] D. P. Curran, A. Boussonniere, S. J. Geib, E. Lacote, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1634–1637.
- [60] D. P. Curran, A. Boussonniere, S. J. Geib, E. Lacote, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605.
- [61] J. C. Walton, M. M. Brahmi, J. Monot, L. Fensterbank, M. Malacria, D. P. Curran, E. Lacôte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- [62] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3031–3034.
- [63] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [64] K. D. Uttinger, *Synthese, Struktur Und Reaktivität von Boryl- Und Borylenkomplexen Später Übergangsmetalle*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2008**.
- [65] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629–1632.
- [66] P. L. Timms, *Accounts Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123.
- [67] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 1415–1417.
- [68] H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1359–1361.
- [69] H. Braunschweig, Q. Ye, A. Vargas, R. D. Dewhurst, K. Radacki, A. Damme, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1359–1361.
- [70] L. C. Xu, Q. S. Li, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Organometallics* **2011**, *30*, 5084–5087.
- [71] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136–1137.
- [72] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1137–1138.
- [73] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 675–683.
- [74] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241–3244.
- [75] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3305–3308.
- [76] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12821–12824.
- [77] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12613–12616.
- [78] J. Horn, *Synthese Guanidinatstabilisierter Diboran(4)-Verbindungen Und Untersuchung Ihrer Nukleophilie*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.
- [79] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2139–2154.

- [80] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *17*, 2657–2661.
- [81] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5277–5279.
- [82] A. Wagner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7395–7409.
- [83] M. Frick, Aktivierung von Ungesättigten Organischen Verbindungen Durch Nukleophile Borane, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2019**.
- [84] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16983–16986.
- [85] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5188–5195.
- [86] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1029–1034.
- [87] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 2009–2017.
- [88] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 733–772.
- [89] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [90] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163.
- [91] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418.
- [92] V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 987–989.
- [93] C. H. DePuy, R. Garayev, J. Hankin, G. E. Davico, M. Krempp, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5086–5092.
- [94] J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 716–720.
- [95] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [96] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 313–324.
- [97] H. Nöth, B. Rasthofer, S. Weber, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1058–1068.
- [98] H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2144–2146.
- [99] H. Nöth, B. Rasthofer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2075–2079.
- [100] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3849–3855.
- [101] C. J. Major, K. L. Bamford, Z.-W. Qu, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5155.
- [102] S. Courtenay, J. Y. Mutus, R. W. Schurko, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 516–519.
- [103] S. Courtenay, J. Y. Mutus, R. W. Schurko, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 498–501.
- [104] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6264–6268.
- [105] S. Aldridge, C. Jones, T. Gans-Eichler, A. Stasch, D. L. Kays, N. Coombs, D. J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6118–6122.

- [106] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1023–1024.
- [107] H. Nöth, C. K. Narula, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4147–4152.
- [108] H. Nöth, C. K. Narula, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532–2539.
- [109] A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2150–2154.
- [110] A. Del Grosso, P. J. Singleton, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2102–2106.
- [111] P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1091–1098.
- [112] N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2197–2201.
- [113] A. H. Cowley, Z. Lu, J. N. Jones, J. A. Moore, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2562–2564.
- [114] D. P. Gates, R. Ziembinski, I. Manners, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2277–2279.
- [115] D. P. Gates, A. R. McWilliams, R. Ziembinski, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1489–1503.
- [116] I. Ghesner, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2005**, 2480–2482.
- [117] E. Vedejs, T. Nguyen, D. R. Powell, M. R. Schrimpf, *Chem. Commun.* **1996**, 2721–2722.
- [118] D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, W. Weuter, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 293–304.
- [119] J. H. Davis, J. D. Madura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2729–2730.
- [120] D. Li, K. Ma, G. Dürner, M. Bolte, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 1566–1573.
- [121] H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11724–11742.
- [122] H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11600–11617.
- [123] H. T. Pham, K. Z. Lim, R. W. A. Havenith, M. T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11919–11931.
- [124] D. Cremer, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7427–7454.
- [125] M. Hofmann, A. Berndt, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 224–237.
- [126] Y. Su, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3613–3659.
- [127] Y. Su, R. Kinjo, *Synthesis (Stuttg.)* **2017**, *49*, 2985–3034.
- [128] M. L. McKee, M. Bühl, O. P. Charkin, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4549–4554.
- [129] E. D. Jemmis, G. Subramanian, G. N. Srinivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7939–7941.
- [130] M. Hofmann, D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, G. Geiseler, W. Massa, H. F. Schaefer III, A. Berndt, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 257–271.
- [131] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1567–1568.

- [132] M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, S. Berger, K. Harms, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1469–1472.
- [133] W. Lößlein, H. Pritzkow, P. v. R. Schleyer, L. R. Schmitz, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1949–1956.
- [134] T. Deforth, M. Kaschke, H. Stock, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 823–830.
- [135] A. Neu, K. Radacki, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1358–1360.
- [136] A. Neu, K. Radacki, P. Paetzold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1281–1283.
- [137] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, et al., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1329–1333.
- [138] D. Scheschkewitz, A. Ghaffari, P. Amseis, M. Unverzagt, G. Subramanian, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. Geiseler, W. Massa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1272–1276.
- [139] C. Präsang, A. Młodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3380–3382.
- [140] C. Präsang, A. Młodzianowska, Y. Sahin, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3529–3531.
- [141] C. R. Peters, C. E. Nordman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5758.
- [142] N. Schulenberg, *Synthese Und Chemie Guanidinat-Stabilisierter Borane*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2011**.
- [143] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [144] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447.
- [145] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1569–1581.
- [146] H. Irgartinger, J. Hauck, W. Siebert, M. Hildenbrand, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1621–1624.
- [147] M. Hildebrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 371–372.
- [148] M. Hildebrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 371–372.
- [149] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589–2594.
- [150] W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1754–1757.
- [151] W. Mesbah, C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1717–1719.

- [152] B. I. Loukhovitski, S. A. Torokhov, E. E. Loukhovitskaya, A. S. Sharipov, *Struct. Chem.* **2018**, *29*, 49–68.
- [153] J. K. Olson, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys.* **2011**, *379*, 1–5.
- [154] A. Neu, T. Mennekes, P. Paetzold, U. Englert, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *289*, 58–69.
- [155] A. Papakonylis, A. Mavridis, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1115*, 217–222.
- [156] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 172–176.
- [157] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1600–1602.
- [158] A. Maier, M. Hofmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529–1532.
- [159] E. Osorio, J. K. Olson, W. Tiznado, A. I. Boldyrev, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9677–9681.
- [160] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2117–2119.
- [161] A. Neu, T. Mennekes, U. Englert, P. Paetzold, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2211–2213.
- [162] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529.
- [163] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599.
- [164] M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13119–13131.
- [165] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. Rankin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 591–593.
- [166] J. A. J. Pardoe, N. C. Norman, P. L. Timms, S. Parsons, I. Mackie, C. R. Pulham, D. W. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 571–573.
- [167] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5646–5649.
- [168] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5538–5541.
- [169] A. Widera, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5897–5901.
- [170] A. Widera, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5957–5961.
- [171] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11456–11459.
- [172] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11627–11630.
- [173] D. Vogler, N. Wolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 14354–14366.
- [174] G. Linti, D. Loderer, H. Nöth, K. Polborn, W. Rattay, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1909–1922.

- [175] S. Litters, Neue Strategien Zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung: Hydridabspaltung Als Initialschritt Für Die Synthese Kationischer Di- Und Tetraborane, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2016**.
- [176] A. Wagner, Synthese Und Koordinationschemie Guanidinatstabilisierter Diboranverbindungen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2015**.
- [177] R. Steudel, I. Krossing, Y. Steudel, *Chemie Der Nichtmetalle: Von Struktur Und Bindung Zur Anwendung*, Walter De Gruyter Verlag, **2008**.
- [178] O. Ciobanu, Synthesis and Characterization of New Binuclear Boron Compounds with Bridging Guanidinate Ligands, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**.
- [179] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [180] P. Sanchez, M. Hernandez-Juarez, N. Rendon, J. Lopez-Serrano, E. Alvarez, M. Paneque, A. Suarez, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 16766–16776.
- [181] J. Knizek, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 392–396.
- [182] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.
- [183] S. Hermanek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [184] H.-O. Berger, H. Nöth, G. Rub, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1235–1244.
- [185] C. A. Jaska, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1090–1099.
- [186] Y. N. Bubnov, A. V. Geiderikh, A. V. Ignatenko, P. Y. Meleshkin, M. E. Gurskii, *Mendeleev Commun.* **1994**, 214–215.
- [187] B. L. Li, M. A. Goodman, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1368–1371.
- [188] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 63–64.
- [189] F. Bloch, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 460–474.
- [190] R. A. Oliveira, R. O. Silva, G. A. Molander, P. H. Menezes, *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 873–878.
- [191] A. Weiss, H. Pritzkow, P. J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4182–4184.
- [192] S. Litters, Neue Strategien zur Bor-Bor-Bindungsknüpfung: Hydridabspaltung als Initialschritt für die Synthese kationsicher Di- und Tetraborane, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2016**.
- [193] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, C. Vallee, H. Olivier-Bourbigou, *Dalt. Trans.* **2008**, 2866–2870.
- [194] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1209–1216.
- [195] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 949–955.

- [196] T. Miyazaki, M. Sugawara, H. Danjo, T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9341–9344.
- [197] C. F. Lane, G. W. Kabalka, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 981–990.
- [198] R. Köster, H. Bellut, S. Hattori, L. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *720*, 32–57.
- [199] T. A. Gazis, A. Dasgupta, M. S. Hill, J. M. Rawson, T. Wirth, R. L. Melen, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 12391–12395.
- [200] H. C. Brown, K. K. Wang, C. G. Scouten, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1980**, *77*, 698–702.
- [201] N. R. Smyrl, G. Mamantov, L. E. McCurry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1489–1492.
- [202] T. Gans-Eichler, Neuartige “Arduengo”-Carben Homologe Verbindungen Mit Den Elementen Der Gruppe 14 Und 15: Untersuchungen Zu Struktur Und Reaktivität Ungesättigter N-Heterocyclen Der Elemente Germanium, Zinn, Arsen Und Antimon, Rheinische-Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn, **2004**.
- [203] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4417–4420.
- [204] S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4345–4347.
- [205] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712–6717.
- [206] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306–11309.
- [207] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11488–11491.
- [208] A. Solovyev, Q. Chu, S. J. Geib, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacote, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15072–15080.
- [209] H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1963–1972.
- [210] G. Beck, *Mikrochemie* **1936**, *20*, 194–197.
- [211] K. Brodersen, *Z. Anal. Chem.* **1956**, *149*, 154–155.
- [212] M. G. S. Londesborough, J. Dolansky, L. Cerdan, K. Lang, T. Jelinek, J. M. Oliva, D. Hnyk, D. Roca-Sanjuan, A. Frances-Monerris, J. Martincik, et al., *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1600694.
- [213] J. Yoshino, S. Konishi, R. Kanno, N. Hayashi, H. Higuchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6117–6121.
- [214] K. Gloom, D. Kratzert, D. Himmel, A. Kastro, Z. Yassine, T. Findeisen, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14203–14206.
- [215] K. Gloom, D. Kratzert, D. Himmel, A. Kastro, Z. Yassine, T. Findeisen, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14399–14402.
- [216] V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [217] B. Eberle, O. Hübner, A. Ziesak, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8578–8590.

- [218] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813–7821.
- [219] S. Delaney, M. Pascaly, P. K. Bhattacharya, K. Han, J. K. Barton, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1966.
- [220] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2429.
- [221] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8623–8629.
- [222] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 823–827.
- [223] Y. Katsuma, L. Wu, Z. Lin, S. Akiyama, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 317–321.
- [224] L. Schweighauser, I. Bodoky, S. N. Kessler, D. Häussinger, C. Donsbach, H. A. Wegner, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1330–1333.
- [225] L. Hong, S. Ahles, A. H. Heindl, G. Tietcha, A. Petrov, Z. Lu, C. Logemann, H. A. Wegner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 618–625.
- [226] J. Selbin, D. D. G., H. J. Sherrill, M. Collins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3467–3480.
- [227] C. Carre, J. Courteau, J. Jullien, H. Stahl-Larivière, *Spectrochim. Acta* **1986**, *42A*, 1201–1208.
- [228] L. Zhang, L. Jiao, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2711–2722.
- [229] S. Li, Z. Zhang, M. Shi, C.-Z. Li, H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 3440–3458.
- [230] C.-H. Yang, S.-H. Liao, Y.-K. Sun, Y.-Y. Chuang, T.-L. Wang, Y.-T. Shieh, W.-C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21786–21794.
- [231] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547–1550.
- [232] J. C. Barnes, A. C. Fahrenbach, D. Cao, S. M. Dyar, M. Frasconi, M. A. Giesener, D. Benitez, E. Tkatchouk, O. Chernyashevskyy, W. H. Shin, et al., *Science* **2013**, *339*, 429–433.
- [233] J. C. Barnes, A. C. Fahrenbach, S. M. Dyar, M. Frasconi, M. A. Giesener, Z. X. Zhu, Z. C. Liu, K. J. Hartlieb, R. Carmieli, M. R. Wasilewski, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 11546–11551.
- [234] R. M. Young, S. M. Dyar, J. C. Barnes, M. Juricek, J. F. Stoddart, D. T. Co, M. R. Wasilewski, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12438–12448.
- [235] S. M. Dyar, J. C. Barnes, M. Juricek, J. F. Stoddart, D. T. Co, R. M. Young, M. R. Wasilewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5371–5375.
- [236] M. Berville, L. Karmazin, J. A. Wytko, J. Weiss, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15772–15775.
- [237] M. Berville, S. Choua, C. Gourlaouen, C. Boudon, L. Ruhlmann, C. Bailly, S. Cobo, E. Saint-Aman, J. Wytko, J. Weiss, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 796–803.
- [238] J. C. Barnes, M. Juricek, N. L. Strutt, M. Frasconi, S. Sampath, M. A. Giesener, P. L. McGrier, C. J. Bruns, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 183–192.
- [239] S. Hünig, I. Wehner, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, *3*, 299–301.

- [240] A. Lichtblau, H.-D. Hausen, W. Schwarz, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 73–78.
- [241] D. M. Peloquin, D. R. Dewitt, S. S. Patel, J. W. Merkert, B. T. Donovan-Merkert, T. A. Schmedake, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 18723–18726.
- [242] K. B. Wiberg, T. P. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7154–7160.
- [243] Y. Wu, J. Zhou, B. T. Phelan, C. M. Mauck, J. F. Stoddart, R. M. Young, M. R. Wasilewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14265–14276.
- [244] M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme, M. Salle, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 30–43.
- [245] W. Bi, N. Leblanc, N. Mercier, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4099–4101.
- [246] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [247] C. Gourlaouen, S. Vela, S. Choua, M. Berville, J. A. Wytko, J. Weiss, V. Robert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 27878–27884.
- [248] J. F. Stargardt, F. M. Hawkridge, *Anal. Chim. Acta* **1983**, *146*, 1–8.
- [249] T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2617–2619.
- [250] P. S. Braterman, J.-J. Song, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4678–4682.
- [251] H. L. Anderson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 12–13.
- [252] K. Cai, M. Lipke, Z. Liu, J. Nelson, T. Cheng, Y. Shi, C. Cheng, D. Shen, J.-M. Han, S. Vemuri, et al., *Nat. Chem.* **2018**, *9*, 5275–5282.
- [253] S. K. Cook, B. R. Horrocks, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 320–331.
- [254] A. Trabolsi, N. Khashab, A. C. Fahrenbach, D. C. Friedman, M. T. Colvin, K. K. Coti, D. Benitez, E. Tkatchouk, J.-C. Olsen, M. E. Belowich, et al., *Nat. Chem.* **2009**, *2*, 42–49.
- [255] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1605–1608.
- [256] W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 171–190.
- [257] W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 677–682.
- [258] K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8571–8573.
- [259] M. Noguchi, K. Suzuki, J. Kobayashi, T. Yurino, H. Tsurugi, K. Mashima, M. Yamashita, *Organometallics* **2018**, *37*, 1833–1836.
- [260] H. D. Hausen, O. Mundt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 321–337.
- [261] W. Kaim, *J. Mol. Struct.* **1984**, *109*, 277.
- [262] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 127.
- [263] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 145.
- [264] W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 600.
- [265] W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 621.

- [266] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 697–699.
- [267] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry*, Royal Society Of Chemistry, **2013**.
- [268] N. G. Connely, T. Damhus, R. M. Hartsorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Royal Society Of Chemistry, **2005**.
- [269] L. Patiny, A. Borel, *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [270] CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp. z.o.o., Wroclaw (Polen).
- [271] Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp. z.o.o., Wroclaw (Polen).
- [272] K. Kabsch, *International Tables for Crystallography Vol. F*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, **2001**.
- [273] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33.
- [274] CrysAlisPro, SCALE3 ABSPACK, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford (Großbritannien).
- [275] Rigaku Oxford Diffraction, Rigaku Polska Sp. z.o.o., Wroclaw (Polen).
- [276] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 180.
- [277] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [278] C. Giacovazzo, *Phasing in Crystallography*, IUCr Und Oxford Science Publications, Oxford, Großbritannien, **2013**.
- [279] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, D. Siligi, **2019**.
- [280] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 306.
- [281] L. Palatinus, SUPERFLIP, EFP und Fyzikální ústav AV ČR v. v. j., Lausanne (Schweiz) und Prag (Tschechien).
- [282] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786.
- [283] G. M. Sheldrick, SHELXL-20xx, Universität Göttingen und Bruker AXS GmbH, Karlsruhe.
- [284] W. Robinson, G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 4*, IUCr And Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **1988**.
- [285] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [286] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
- [287] J. S. Rollett, in *Crystallogr. Comput.* (Eds.: F.R. Ahmed, S.R. Hall, C.P. Huber), Munksgaard, Kopenhagen, Dänemark, **1970**, p. 167.
- [288] D. Watkin, in *Crystallogr. Comput. 4* (Eds.: N.W. Isaaks, M.R. Taylor), IUCr And Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **1988**.

- [289] P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, in *Cryst. Struct. Refinement* (Ed.: P. Müller), Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **2006**.
- [290] D. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 491.
- [291] A. Thorn, B. Dittrich, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2012**, *A68*, 448.
- [292] P. v. d. Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [293] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.
- [294] A. L. Spek, PLATON, Universität Utrecht, Utrecht (Niederlande).
- [295] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [296] K. Brandenburg, DIAMOND 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [297] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849–854.
- [298] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [299] G. Schmitz, C. Hättig, D. Tew, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22167–22178.
- [300] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
- [301] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122–154141.
- [302] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [303] K. Reiter, F. Mack, F. Weigend, *J. Chem. Theory. Comput.* **2018**, *14*, 191–197.
- [304] S. M. Parker, D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Theory. Comput.* **2018**, *14*, 807–819.
- [305] Y. J. Franzke, N. Middendorf, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 104110.
- [306] E. Tapavicza, F. Furche, D. Sundholm, *J. Chem. Theory. Comput.* **2016**, *12*, 5058–5066.
- [307] S. K. Khani, A. M. Khah, C. Haettig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16354–16363.
- [308] Max Planck Institut für Kohlenforschung, **2019**.
- [309] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [310] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [311] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [312] A. D. Becke, *Phys. Rev. A At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [313] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [314] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [315] S. Grimme, J. Anthony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [316] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [317] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [318] R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. M. Millam, GAUSSVIEW 5.0.9, Wallingford (USA).
- [319] AVOGADRO V. 1.1.1, **2013**.

- [320] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminform* **2012**, *4*.
- [321] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [322] A. Klamt, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699–709.
- [323] COSMOlogic GmbH & Co. KG, **2017**.
- [324] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.
- [325] G. Knizia, *J. Chem. Theory. Comput.* **2013**, *9*, 4834.
- [326] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518.
- [327] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609–5613.
- [328] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [329] A. Stock, E. Kuss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 789–808.

A

ANHÄNGE

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

Inhalt des Kapitels

A.1 Abkürzungsverzeichnis	223
A.2 Symbolverzeichnis	224
A.3 Verbindungsverzeichnis	225
A.4 Kristallstrukturdaten	228
A.5 NMR-spektroskopische Daten	238
A.6 Strukturelle Parameter	239

A.1 Abkürzungsverzeichnis

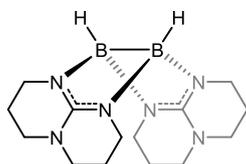
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
abs.	absolut	<i>i</i> -(Al)	<i>iso</i> - (Alkylketten vorangestellt)
äq.	Äquivalent(e)	<i>i</i> -(Ar)	<i>ipso</i> - (Aromaten vorangestellt)
arom.	aromatisch	IR	Infrarot (~780 nm bis 1 mm)
asym.	asymmetrisch	LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee-Yang-Parr	<i>m</i> -	<i>meta</i> -
ber.	berechnet	m	Multipllett
BP86	Becke88-Perdew86	Me	Methyl-Gruppe
bpy	Bipyridin	MeCN	Acetonitril
br	breit	MW	<i>molecular weight</i> (Molekulargewicht)
btmgb	1,2-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)benzol	<i>n</i> -	<i>n</i> - (lineare Alkylkette)
Bu	Butyl-Gruppe	NHC	N-Heterozyklische Carbene
bzw.	beziehungsweise	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz)
cat	Catechol	<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	<i>p</i> -	<i>para</i> -
cod	Cyclooctadienyl-Gruppe	pin	Pinakolat
Cy	Cyclohexyl-Gruppe	Ph	Phenyl-Gruppe
CV	Cyclovoltammetrie	phaz	Phthalazin
d	Dublett	phen	Phenanthrolin
D3	Dispersionskorrektur DFT-D3	ppm	<i>parts per million</i> (10 ⁻⁶ , Anteile pro Million)
DCM	Dichlormethan	Pr	Propyl-Gruppe
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> (NMR)	py	Pyridin
DFT	Dichtefunktionaltheorie	pyr	Pyrazin (1,4-Diazin)
diff.	diffus	pz	Phenazin
dmbp	1,1-Dimethyl-1,1'-methylenphosphin	pzp	Pyrazino[2,3- <i>f</i>]phenanthrolin
dpp	2,3-Di-2-pyridinylpyrazin	q	Quartett
EI	<i>Electron Ionisation</i>	rel.	relativ
em	Emission	rev.	reversibel
ESI	<i>Electrospray Ionisation</i>	s	Singulett
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)	sym.	symmetrisch
Et ₂ O	Diethylether	SV(P)	<i>Split Valence Polarization</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (Elektronenspinresonanz)	<i>t</i> -	<i>tertiär</i> -
exp.	<i>experimental</i> (experimentell)	t	Tripllett
gua	Guanidin	THF	Tetrahydrofuran
hpp	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin	Tf	Trifluormethansulfonyl-Gruppe
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>	TMS	Tetramethylsilan
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)	ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)naphthalin
		TZVPP	<i>Triple-Zeta Valence double-polarization</i>
		UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible</i>
		z.B.	zum Beispiel

A.2 Symbolverzeichnis

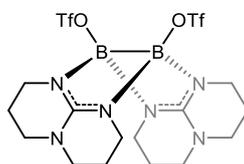
Symbol	Bezeichnung	Einheit	Bezeichnung
\sphericalangle	Winkel	°	Grad
c	molare Konzentration	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Mol pro Liter
d	Bindungsabstand	Å	Ångström
δ	chemische Verschiebung im NMR	ppm	parts per million
d	Schichtdicke der Messküvette	cm	Zentimeter
ε	Extinktionskoeffizient	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Liter pro Mol und Zentimeter
E_{HOMO}	HOMO-Orbitalenergie	eV	Elektronenvolt
G^0	Standard Gibbs-Energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
I	Kernspin	-	-
${}^nJ_{\text{AB}}$	Kopplungskonstante	Hz	Hertz
λ	Wellenlänge	nm	Nanometer
M	Masse	mg	Milligramm
		g	Gramm
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	$\text{kg}\cdot\text{C}^{-1}$	Kilogramm pro Coulomb
PA	Protonenaffinität	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Kilojoule pro Mol
ρ	Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramm pro Kubikzentimeter
t	Zeit	min	Minute(n)
		h	Stunde(n)
		d	Tag(e)
T	Temperatur	K	Kelvin
		°C	Grad Celsius
V	Volumen	ml	Milliliter
		μl	Mikroliter
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl im IR	cm^{-1}	Schwingungen pro Zentimeter

A.3 Verbindungsverzeichnis

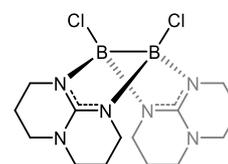
Neutrale Diboran(4)-Verbindungen



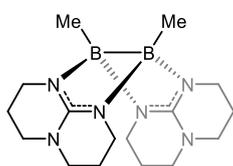
$[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$
300.02 g·mol⁻¹



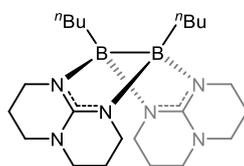
$[(\text{TfO})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$
596.15 g·mol⁻¹



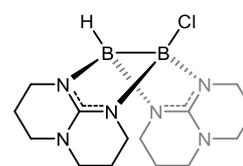
$[\text{ClB}(\mu\text{-hpp})]_2$
368.91 g·mol⁻¹



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

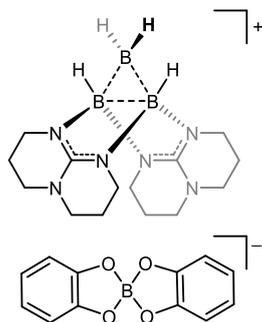


$[(n\text{-Bu})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$
412.24 g·mol⁻¹

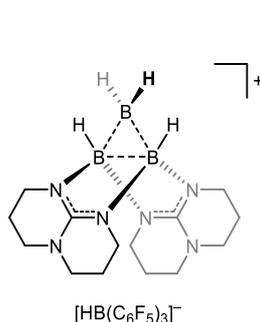


$\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BCl}$
334.47 g·mol⁻¹

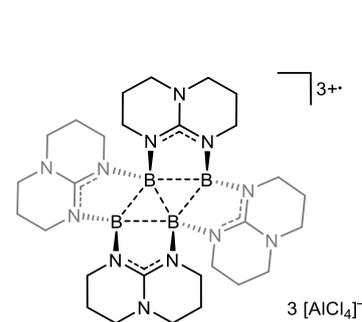
Kationische, Tri- und Tetraboran-Verbindungen



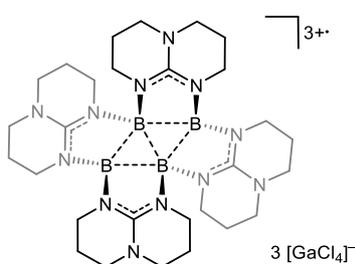
$[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][\text{B}(\text{cat})_2]$
539.85 g·mol⁻¹



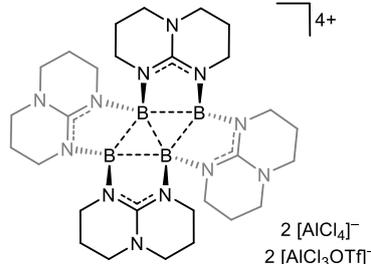
$[\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$
825.84 g·mol⁻¹



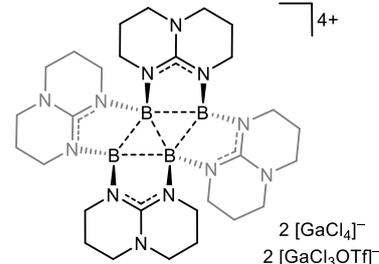
$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{AlCl}_4]_3$
1102.38 g·mol⁻¹



$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{GaCl}_4]_3$
1230.62 g·mol⁻¹

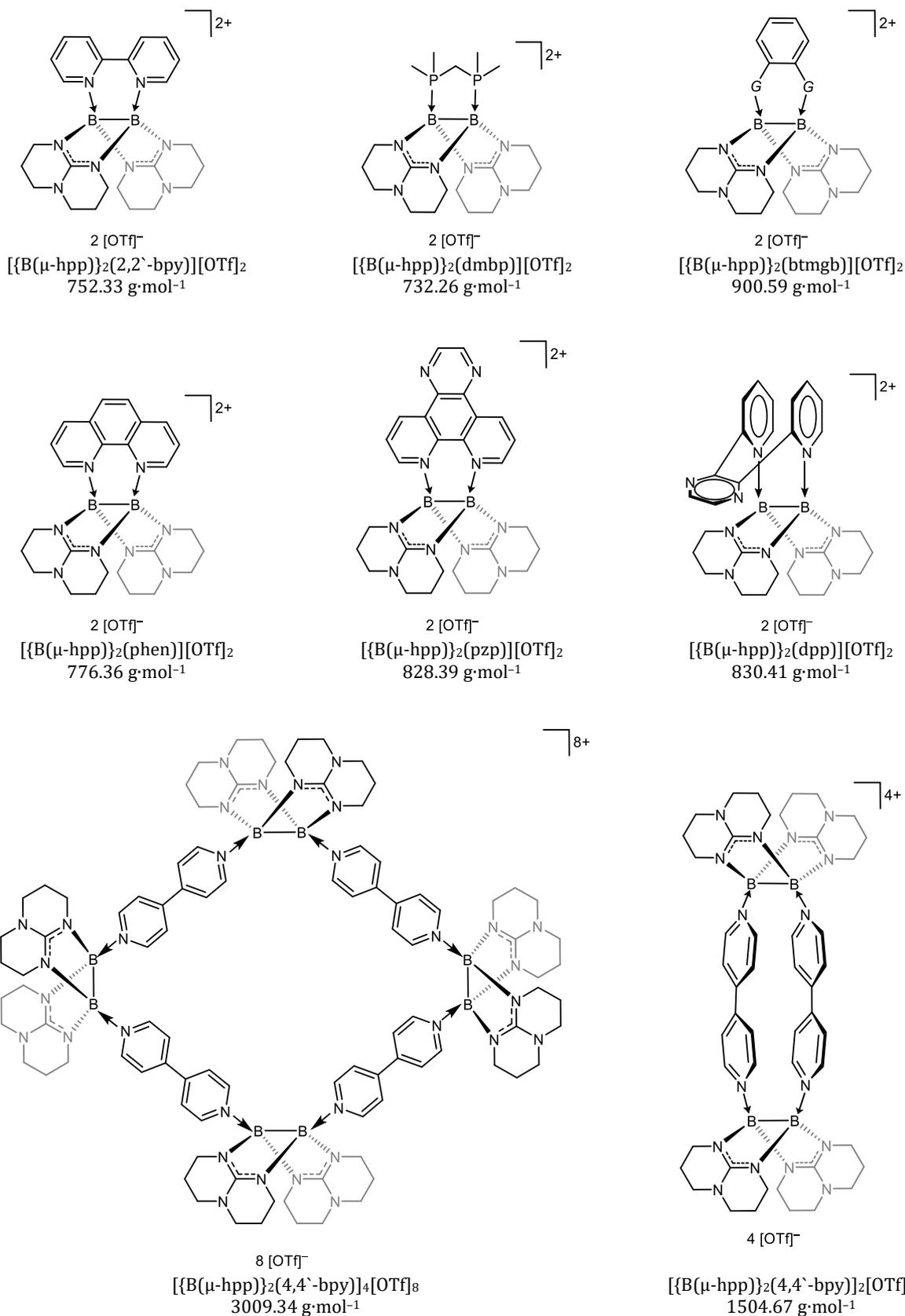


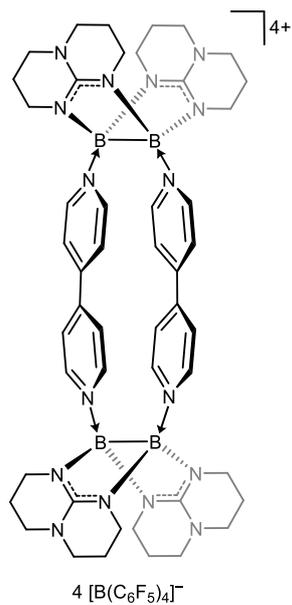
$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{AlCl}_4]_2[\text{AlCl}_3\text{OTf}]_2$
1498.42 g·mol⁻¹



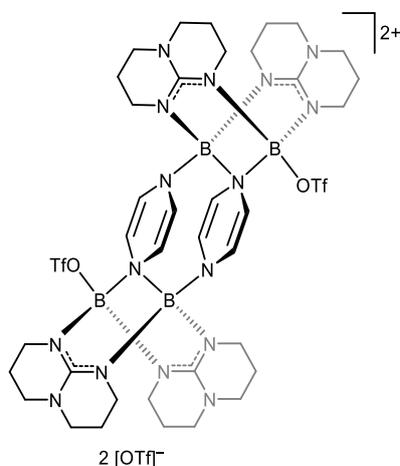
$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4][\text{GaCl}_4]_2[\text{GaCl}_3\text{OTf}]_2$
1669.39 g·mol⁻¹

Kationische Diboran(4)-Verbindungen

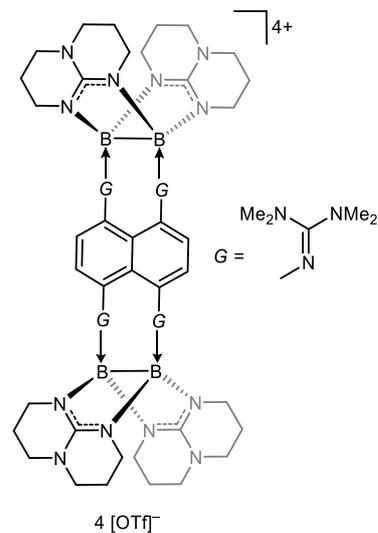




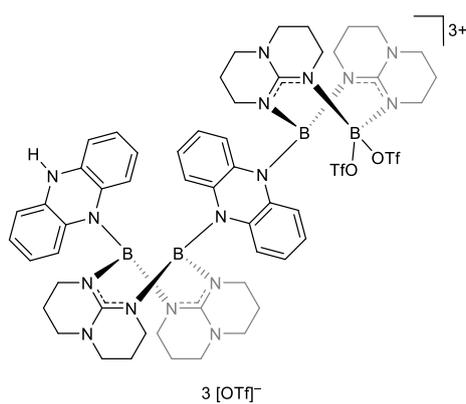
$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_2[B(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4$
3624.56 g·mol⁻¹



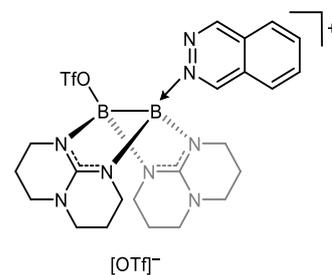
$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pyr})(\text{OTf})]_2[\text{OTf}]_2$
1352.47 g·mol⁻¹



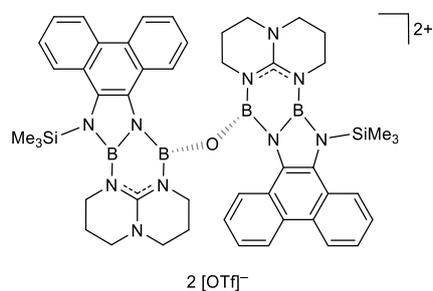
$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4(\text{tmgn})][\text{OTf}]_4$
1773.12 g·mol⁻¹



$[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_3$
1701.78 g·mol⁻¹



$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{phaz})(\text{OTf})][\text{OTf}]$
726.30 g·mol⁻¹



$[(\text{Hpz})\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-pz})B(\mu\text{-hpp})B(\text{OTf})_2][\text{OTf}]_2$
1188.60 g·mol⁻¹

A.4 Kristallstrukturdaten

Verbindung	hppH ₂ [B(cat) ₂]	[{HB(μ-hpp)} ₂ (μ-BH ₂)][B(cat) ₂]
Ansatznummer	awjd04	awjd04
CCDC-Nr.	1585620	1580984
Summenformel	C ₁₉ H ₂₂ BN ₃ O ₄	C ₂₆ H ₃₆ B ₄ N ₆ O ₄
Molmasse / g·mol ⁻¹	367.20	539.85
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P1n1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	8.55230(4)	14.3839(2)
<i>b</i> / Å	18.34601(10)	16.0215(4)
<i>c</i> / Å	11.30300(6)	11.78050(19)
α / °	90	90
β / °	93.3241(5)	90.5962(14)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1770.462(16)	2714.67(9)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.378	1.321
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.791	0.704
<i>F</i> ₀₀₀	776	1144
Kristalldimension / mm ³	0.130 x 0.089 x 0.062	0.146 x 0.053 x 0.031
Kristallform	Block	Nadel
Kristallfarbe	farblos	farblos
Messbereich θ / °	4.6 bis 70.8	3.1 bis 70.5
Indexbereich	-10 < h < 10 -22 < k < 22 -13 < l < 13	-17 < h < 17 -19 < k < 17 -14 < l < 14
Gemessene Reflexe	84044	132050
Unabhängige Reflexe	6753 [<i>R</i> _{int} = 0.0333]	5177 [<i>R</i> _{int} = 0.0634]
Daten Restriktionen Parameter	6753 2 499	5177 78 398
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.045	1.093
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>F</i> ₀ > 4σ(<i>F</i> ₀)]	<i>R</i> ₁ = 0.0251 <i>wR</i> ₂ = 0.0637	<i>R</i> ₁ = 0.0849 <i>wR</i> ₂ = 0.1936
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0254 <i>wR</i> ₂ = 0.0640	<i>R</i> ₁ = 0.0931 <i>wR</i> ₂ = 0.1986
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.511 und -0.180	0.505 und -0.329

Verbindung	[ClB(μ -hpp)] ₂	[MeB(μ -hpp)] ₂
Ansatznummer	aw073	aw192
CCDC-Nr.	1585618	–
Summenformel	C ₁₄ H ₂₄ B ₂ N ₆ Cl ₂	C ₁₆ H ₃₀ B ₂ N ₆
Molmasse / g·mol ⁻¹	368.91	328.08
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8.28705(11)	8.59316(19)
<i>b</i> / Å	16.6292(3)	8.7443(2)
<i>c</i> / Å	24.2620(4)	12.9671(3)
α / °	90	95.5857(18)
β / °	90	99.5704(18)
γ / °	90	112.582(2)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3343.48(9)	873.13(4)
Formeleinheit pro Zelle	8	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.466	1.248
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	3.559	0.591
<i>F</i> ₀₀₀	1552	356
Kristalldimension / mm ³	0.100 x 0.094 x 0.031	0.123 x 0.084 x 0.033
Kristallform	Plättchen	Plättchen
Kristallfarbe	farblos	farblos
Messbereich θ / °	3.6 bis 71.0	3.5 bis 71.1
Indexbereich	-10 < h < 10 -20 < k < 20 -29 < l < 29	-10 < h < 10 -10 < k < 10 -15 < l < 15
Gemessene Reflexe	113521	36289
Unabhängige Reflexe	3219 [<i>R</i> _{int} = 0.0865]	3342 [<i>R</i> _{int} = 0.0303]
Daten Restriktionen Parameter	3219 0 217	3342 55 268
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.038	1.063
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)]	<i>R</i> ₁ = 0.0382 <i>wR</i> ₂ = 0.0929	<i>R</i> ₁ = 0.0403 <i>wR</i> ₂ = 0.1065
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0467 <i>wR</i> ₂ = 0.0971	<i>R</i> ₁ = 0.0450 <i>wR</i> ₂ = 0.1107
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.673 und -0.245	0.336 und -0.229

A Anhänge

Verbindung	$[(n\text{-Bu})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$	$[\text{CoCp}_2][\text{GaCl}_4]$
Ansatznummer	aw151b	aw159
CCDC-Nr.	1580987	–
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{N}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{CoGa}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	412.23	400.63
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pnma$
a / Å	8.6520(17)	13.70609(18)
b / Å	8.9460(18)	8.60056(12)
c / Å	15.469(3)	11.72905(18)
α / °	86.54(3)	90
β / °	75.39(3)	90
γ / °	78.91(3)	90
Zellvolumen V / Å ³	1136.9(4)	1382.62(3)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.204	1.925
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.072	3.889
F_{000}	452	784
Kristalldimension / mm^3	0.25 x 0.15 x 0.10	0.294 x 0.111 x 0.049
Kristallform	Block	unregelmäßig
Kristallfarbe	farblos	gelb
Messbereich θ / °	1.4 bis 30.2	2.285 bis 32.689
Indexbereich	-12 < h < 12 -12 < k < 12 -20 < l < 21	-20 < h < 20 -12 < k < 12 -17 < l < 17
Gemessene Reflexe	19590	28717
Unabhängige Reflexe	6698 [$R_{\text{int}} = 0.0687$]	2561 [$R_{\text{int}} = 0.1076$]
Daten Restriktionen Parameter	6698 0 293	2561 0 98
Anpassungsgüte F^2	1.025	0.975
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0702$ $wR_2 = 0.1612$	$R_1 = 0.0264$ $wR_2 = 0.0645$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1433$ $wR_2 = 0.1961$	$R_1 = 0.0349$ $wR_2 = 0.0662$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.49 bis -0.29	0.687 bis -0.623

Verbindung	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{btmgb})][\text{OTf}]_2$	$[\text{hppH}_2][\text{TCNQ}]_2$
Ansatznummer	awi220	aws61
CCDC-Nr.	1844898	–
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$	$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_{11}$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	900.59	548.59
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
$\lambda / \text{Å}$	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{Å}$	9.4400(19)	8.0400(6)
$b / \text{Å}$	13.014(3)	12.8989(12)
$c / \text{Å}$	17.248(3)	13.7309(12)
$\alpha / ^\circ$	86.00(3)	87.762(7)
$\beta / ^\circ$	89.36(3)	74.788(7)
$\gamma / ^\circ$	69.17(3)	74.631(8)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	1975.4(8)	1324.2(2)
Formeleinheit pro Zelle	2	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.514	1.376
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.224	0.088
F_{000}	944	570
Kristalldimension / mm^3	0.3 x 0.3 x 0.6	0.168 x 0.088 x 0.029
Kristallform	Block	Plättchen
Kristallfarbe	farblos	dunkelgrün
Messbereich $\theta / ^\circ$	0.9 bis 24.0	2.2 bis 32.4
Indexbereich	-13 < h < 13 -18 < k < 18 -24 < l < 24	-12 < h < 12 -19 < k < 19 -20 < l < 20
Gemessene Reflexe	32411	30467
Unabhängige Reflexe	11506 [$R_{\text{int}} = 0.0968$]	8871 [$R_{\text{int}} = 0.0501$]
Daten Restriktionen Parameter	11506 0 549	8871 0 447
Anpassungsgüte F^2	1.072	1.016
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1011$ $wR_2 = 0.2805$	$R_1 = 0.0601$ $wR_2 = 0.1455$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1491$ $wR_2 = 0.3071$	$R_1 = 0.1006$ $wR_2 = 0.1730$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.58 bis -0.96	0.495 bis -0.315

A Anhänge

Verbindung	[H ₂ pz] ₃ [OTf] ₂	[{B(μ-hpp)} ₂ (phen)][[OTf] ₂
Ansatznummer	awsb03	aw217
CCDC-Nr.	1844902	1844900
Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ F ₆ N ₆ O ₆ S ₂	C ₂₈ H ₃₂ B ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	844.80	776.35
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.7545(8)	12.85563(8)
<i>b</i> / Å	10.4934(5)	14.77874(11)
<i>c</i> / Å	10.6927(8)	16.66408(12)
α / °	66.076(6)	90
β / °	63.448(8)	93.8951(6)
γ / °	74.602(6)	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	890.16(13)	3158.69(4)
Formeleinheit pro Zelle	1	4
Berechnete Dichte ρ _{ber.} / g·cm ⁻³	1.576	1.633
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	2.160	2.375
<i>F</i> ₀₀₀	434	1600
Kristalldimension / mm ³	0.123 x 0.077 x 0.044	0.226 x 0.054 x 0.033
Kristallform	unregelmäßig	Nadel
Kristallfarbe	schwarz	gelb
Messbereich θ / °	4.6 bis 71.0	3.4 bis 70.8
Indexbereich	-11 < h < 11 -12 < k < 12 -12 < l < 13	-15 < h < 15 -18 < k < 18 -20 < l < 20
Gemessene Reflexe	24695	93074
Unabhängige Reflexe	3366 [<i>R</i> _{int} = 0.0505]	6064 [<i>R</i> _{int} = 0.0405]
Daten Restriktionen Parameter	3366 0 310	6064 204 500
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.078	1.040
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	<i>R</i> ₁ = 0.0436 <i>wR</i> ₂ = 0.1161	<i>R</i> ₁ = 0.0634 <i>wR</i> ₂ = 0.1545
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0551 <i>wR</i> ₂ = 0.1231	<i>R</i> ₁ = 0.0672 <i>wR</i> ₂ = 0.1573
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.544 bis -0.446	1.626 bis -1.402

Verbindung	$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_4(\text{ttmgn})][\text{OTf}]_4 \cdot 2 \text{ MeCN}$	$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pzp})][\text{OTf}]_2$
Ansatznummer	aw223b	aw227
CCDC-Nr.	1844899	1844901
Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{118}\text{B}_4\text{F}_{12}\text{N}_{30}\text{O}_{12}\text{S}_4$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2019.46	828.39
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
$\lambda / \text{\AA}$	1.54184	1.54184
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pnma$
$a / \text{\AA}$	12.5402(2)	18.01452(13)
$b / \text{\AA}$	14.7887(3)	12.75699(6)
$c / \text{\AA}$	15.1090(3)	14.72999(7)
$\alpha / ^\circ$	109.1720(17)	90
$\beta / ^\circ$	111.0874(18)	90
$\gamma / ^\circ$	101.9764(15)	90
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	2294.59(8)	3385.11(3)
Formeleinheit pro Zelle	1	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.461	1.625
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.813	2.279
F_{000}	1060	1704
Kristalldimension / mm^3	0.174 x 0.132 x 0.024	0.323 x 0.046 x 0.034
Kristallform	unregelmäßig	Nadel
Kristallfarbe	gelb	gelb
Messbereich $\theta / ^\circ$	3.4 bis 70.9	3.9 bis 70.9
Indexbereich	-15 < h < 15 -18 < k < 18 -18 < l < 18	-20 < h < 22 -15 < k < 15 -18 < l < 17
Gemessene Reflexe	61662	159348
Unabhängige Reflexe	8749 [$R_{\text{int}} = 0.0340$]	3408 [$R_{\text{int}} = 0.0466$]
Daten Restriktionen Parameter	8749 319 641	3408 84 271
Anpassungsgüte F^2	1.030	1.067
Endgültige R Indizes [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	$R_1 = 0.0740$ $wR_2 = 0.2135$	$R_1 = 0.0408$ $wR_2 = 0.0958$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0815$ $wR_2 = 0.2223$	$R_1 = 0.0433$ $wR_2 = 0.0974$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.920 bis -1.120	0.505 bis -0.620

A Anhänge

Verbindung	[{B(μ -hpp)} ₂ (2,2'-bpy)] [OTf] ₂	[{B(μ -hpp)} ₂ (phaz)(OTf)] [OTf] · 2 DCM
Ansatznummer	aw263	aw306b
CCDC-Nr.	1883839	1959615
Summenformel	C ₂₆ H ₃₂ B ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂	C ₂₆ H ₃₄ B ₂ Cl ₄ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	752.33	896.15
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	1.54184
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	13.03648(11)	8.64632(19)
<i>b</i> / Å	14.61090(14)	14.1403(3)
<i>c</i> / Å	16.47750(16)	16.6248(2)
α / °	90	102.6445(15)
β / °	95.4261(8)	95.7961(15)
γ / °	90	107.2648(19)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3124.48(5)	1863.64(7)
Formeleinheit pro Zelle	4	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.599	1.597
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	2.378	4.672
<i>F</i> ₀₀₀	1552	916
Kristalldimension / mm ³	0.257 x 0.025 x 0.012	0.279 x 0.058 x 0.029
Kristallform	Nadel	Nadel
Kristallfarbe	gelb	gelb
Messbereich θ / °	3.4 bis 70.9	2.8 bis 70.9
Indexbereich	-15 < <i>h</i> < 15 -17 < <i>k</i> < 17 -20 < <i>l</i> < 20	-10 < <i>h</i> < 10 -17 < <i>k</i> < 17 -20 < <i>l</i> < 20
Gemessene Reflexe	82749	75311
Unabhängige Reflexe	5991 [<i>R</i> _{int} = 0.0460]	7123 [<i>R</i> _{int} = 0.0457]
Daten Restriktionen Parameter	5991 0 485	7123 154 519
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.025	1.081
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>F</i> _o > 4 σ (<i>F</i> _o)]	<i>R</i> ₁ = 0.0397 <i>wR</i> ₂ = 0.0995	<i>R</i> ₁ = 0.0967 <i>wR</i> ₂ = 0.2608
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0483 <i>wR</i> ₂ = 0.1056	<i>R</i> ₁ = 0.1055 <i>wR</i> ₂ = 0.2702
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.755 bis -0.532	2.645 bis -1.571

Verbindung	$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(4,4'\text{-bpy})]_2$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_4 \cdot 4 \text{ DCM}$	$[\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{pyr})(\text{OTf})]_2$ $[\text{OTf}]_2$
Ansatznummer	aw357met	aw359
CCDC-Nr.	1959616	1959617
Summenformel	$\text{C}_{148}\text{H}_{72}\text{B}_8\text{Cl}_8\text{F}_{80}\text{N}_{16}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{B}_4\text{F}_{12}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_4$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3964.29	1352.48
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	1.54184
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
a / Å	15.9582(6)	27.3348(6)
b / Å	21.1543(10)	11.3026(3)
c / Å	23.9381(6)	17.6983(3)
α / °	101.843(3)	90
β / °	95.880(3)	95.5992(18)
γ / °	105.077(4)	90
Zellvolumen V / Å ³	7532.3(5)	5441.9(2)
Formeleinheit pro Zelle	2	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.748	1.651
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	2.820	2.651
F_{000}	3936	2784
Kristalldimension / mm^3	0.136 x 0.052 x 0.013	0.197 x 0.115 x 0.036
Kristallform	Plättchen	unregelmäßig
Kristallfarbe	gelb	orange
Messbereich θ / °	2.2 bis 68.0	3.2 bis 71.2
Indexbereich	-19 < h < 19 -25 < k < 25 -23 < l < 28	-33 < h < 33 -13 < k < 13 -21 < l < 21
Gemessene Reflexe	159375	98856
Unabhängige Reflexe	27000 [$R_{\text{int}} = 0.1553$]	5216 [$R_{\text{int}} = 0.0742$]
Daten Restriktionen Parameter	27000 2236 2259	5216 498 568
Anpassungsgüte F^2	1.005	1.043
Endgültige R Indizes [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	$R_1 = 0.0678$ $wR_2 = 0.1507$	$R_1 = 0.0707$ $wR_2 = 0.1846$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1354$ $wR_2 = 0.1839$	$R_1 = 0.0802$ $wR_2 = 0.1933$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.561 bis -0.358	0.816 bis -0.408

A Anhänge

Verbindung	$\{B_2(\mu\text{-hpp})(\text{pheN}_2\text{TMS})\}_2O$ [OTf] ₂	$\{B(\mu\text{-hpp})\}_4$ [GaCl ₃ OTf] ₂ [GaCl ₄] ₂ · 2 DCM
Ansatznummer	aw354	aw283gb
CCDC-Nr.	-	1883838
Summenformel	C ₅₀ H ₅₈ B ₄ F ₆ N ₁₀ O ₇ S ₂ Si ₂	C ₃₄ H ₅₆ B ₄ Cl ₂₂ F ₆ Ga ₄ N ₁₂ O ₆ S ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	1188.60	2009.04
Messtemperatur / K	120(1)	120(1)
λ / Å	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> / Å	16.86663(14)	12.46980(14)
<i>b</i> / Å	12.70933(13)	22.9132(2)
<i>c</i> / Å	24.92612(19)	26.0134(4)
α / °	90	90
β / °	98.9963(8)	94.2022(12)
γ / °	90	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5277.52(8)	7412.65(15)
Formeleinheit pro Zelle	4	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / g·cm ⁻³	1.496	1.800
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	2.079	2.351
<i>F</i> ₀₀₀	2472	3984
Kristalldimension / mm ³	0.140 x 0.086 x 0.026	0.204 x 0.149 x 0.143
Kristallform	Plättchen	Block
Kristallfarbe	farblos	gelb
Messbereich θ / °	3.6 bis 70.8	2.2 bis 25.2
Indexbereich	-20 < h < 20 -15 < k < 15 -30 < l < 30	-14 < h < 14 -27 < k < 27 -31 < l < 31
Gemessene Reflexe	59662	140064
Unabhängige Reflexe	5076 [<i>R</i> _{int} = 0.0328]	16587 [<i>R</i> _{int} = 0.0656]
Daten Restriktionen Parameter	5076 65 369	16587 117 795
Anpassungsgüte <i>F</i> ²	1.040	1.037
Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	<i>R</i> ₁ = 0.0327 <i>wR</i> ₂ = 0.0872	<i>R</i> ₁ = 0.0721 <i>wR</i> ₂ = 0.2059
<i>R</i> Indizes (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0353 <i>wR</i> ₂ = 0.0889	<i>R</i> ₁ = 0.1035 <i>wR</i> ₂ = 0.2174
Max. Restelektronendichte / e·Å ⁻³	0.403 bis -0.375	3.644 bis -1.685

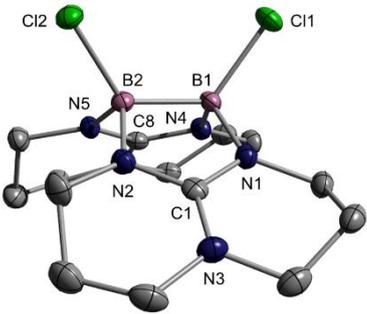
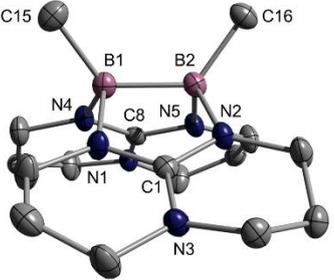
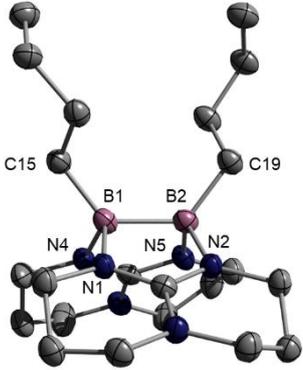
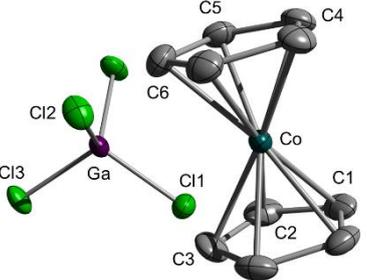
Verbindung	$[\{B(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{dpp})]$ $[\text{OTf}]_2 \cdot \text{DCM}$
Ansatznummer	awi365n
CCDC-Nr.	1959618
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	915.34
Messtemperatur / K	120(1)
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
a / Å	9.922(2)
b / Å	13.448(3)
c / Å	14.782(3)
α / °	90
β / °	106.75(3)
γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	1888.7(7)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.610
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.372
F_{000}	940
Kristalldimension / mm^3	0.5 x 0.4 x 0.3
Kristallform	Block
Kristallfarbe	farblos
Messbereich θ / °	1.4 bis 30.1
Indexbereich	$-13 < h < 13$ $-18 < k < 18$ $-20 < l < 20$
Gemessene Reflexe	31982
Unabhängige Reflexe	5740 [$R_{\text{int}} = 0.0503$]
Daten Restriktionen Parameter	5740 0 313
Anpassungsgüte F^2	1.027
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0578$ $wR_2 = 0.1477$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0944$ $wR_2 = 0.1700$
Max. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.412 bis -1.161

A.5 NMR-spektroskopische Daten

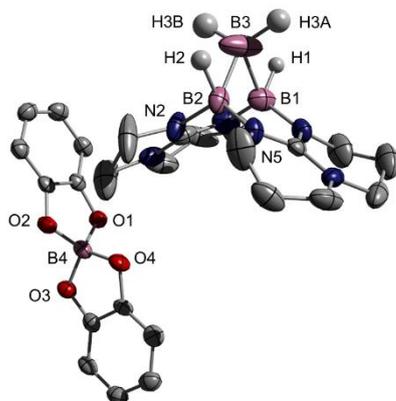
Verbindung	$\delta(^1\text{H}\{^{11}\text{B}\})$ DCM- d_2	$\delta(^{11}\text{B})$ DCM- d_2	$\delta(^{19}\text{F})$ DCM- d_2	$\delta(^{31}\text{P})$ DCM- d_2
[HB(μ -hpp)] ₂ (1)	2.18	-2.36	-	-
[ClB(μ -hpp)] ₂ (2)	-	3.64	-	-
HB(μ -hpp) ₂ BCl (3)	2.21	6.42 -3.47	-	-
[(TfO)B(μ -hpp)] ₂ (4)	-	4.66	-77.85	-
[MeB(μ -hpp)] ₂ (5)	-	-2.28	-	-
[(<i>n</i> -Bu)B(μ -hpp)] ₂ (6)	-	-1.38	-	-
[H{HB(μ -hpp)} ₂][B(cat) ₂]	3.34 1.68	14.24 -1.20	-	-
[H ₂ B ₄ (μ -hpp) ₄][HB(C ₆ F ₅) ₃] ₂	3.63 2.89	17.56 -8.51 -25.43	-133.93 -164.53 -167.53	-
[{HB(μ -hpp)} ₂ (μ -BH ₂)][B(cat) ₂] (7 [B(cat) ₂])	2.29	14.24 -0.40	-	-
[{HB(μ -hpp)} ₂ (μ -BH ₂)][HB(C ₆ F ₅) ₃] (7 [HB(C ₆ F ₅) ₃])	2.29	-0.48 -25.37	-133.93 -164.53 -167.53	-
[{B(μ -hpp)} ₄][AlCl ₄] ₂ [AlCl ₃ OTf] ₂ (9 [AlCl ₄] ₂ [AlCl ₃ OTf] ₂)	-	27.72 20.05 ⁱⁱ	-	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (btmgb)][OTf] ₂ (10 [OTf] ₂)	-	-1.17 ⁱⁱⁱ	-79.29 ⁱⁱ	-
[{B(μ -hpp)} ₄ (ttmgn)][OTf] ₄ (11 [OTf] ₄)	-	1.66 ⁱⁱ	-79.24 ⁱⁱ	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (phen)][OTf] ₂ (12 [OTf] ₂)	-	0.02 ⁱⁱ	-79.21 ⁱⁱ	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (pzp)][OTf] ₂ (13 [OTf] ₂)	-	-0.08 ⁱⁱ	-79.33 ⁱⁱ	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (2,2'-bpy)][OTf] ₂ (14 [OTf] ₂)	-	-0.32 ⁱⁱ	-79.30 ⁱⁱ	-
[{B(μ -hpp)(py)} ₂][OTf] ₂ (15 [OTf] ₂)	-	4.10	-78.87	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (dmbp)][OTf] ₂ (16 [OTf] ₂)	-	0.25	-78.88	1.74
[{B(μ -hpp)} ₂ (phaz)(OTf)][OTf] (17 [OTf])	-	5.90 1.89	-78.85 -79.20	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (dpp)][OTf] ₂ (18 [OTf] ₂)	-	3.44	-78.81	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (4,4'-bpy)] ₂ [OTf] ₄ (21 [OTf] ₄)	-	3.22	-78.79	-
[{B(μ -hpp)} ₂ (4,4'-bpy)] ₂ [B(C ₆ F ₅) ₄] ₄ (21 [B(C ₆ F ₅) ₄] ₄)	-	4.17 -16.71 ⁱⁱ	-132.99 -163.07 -167.20	-

ⁱⁱ NMR-Spektrum des Feststoffsⁱⁱⁱ NMR-Spektrum gemessen in MeCN- d_3

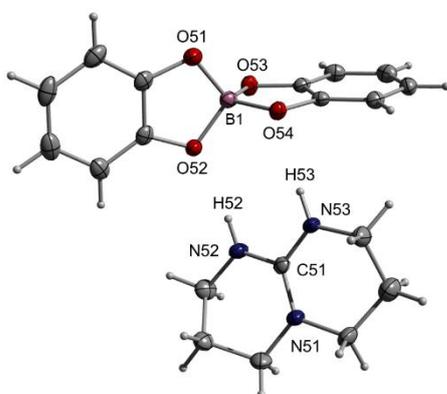
A.6 Strukturelle Parameter

Molekülstruktur	Ausgewählte Strukturparameter (Bindungslängen in Å, Winkel in °)														
 <p>[ClB(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B}</td> <td>B1–B2 1.710(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-Cl}</td> <td>B1–Cl1 1.905(2), B2–Cl2 1.900(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N}</td> <td>B1–N1 1.547(3), B1–N4 1.536(3), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.541(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C}</td> <td>N1–C1 1.344(3), N4–C8 1.348(3)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle N–B–N</td> <td>N1–B1–N4 114.26(16), N2–B2–N5 113.91(16)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle B–B–Cl</td> <td>B1–B2–Cl2 124.31(15), B2–B1–Cl1 124.31(15)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle Cl–B–B–Cl</td> <td>Cl1–B1–B2–Cl2 –5.5(3)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B}	B1–B2 1.710(3)	d_{B-Cl}	B1–Cl1 1.905(2), B2–Cl2 1.900(2)	d_{B-N}	B1–N1 1.547(3), B1–N4 1.536(3), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.541(3)	d_{N-C}	N1–C1 1.344(3), N4–C8 1.348(3)	\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 114.26(16), N2–B2–N5 113.91(16)	\sphericalangle B–B–Cl	B1–B2–Cl2 124.31(15), B2–B1–Cl1 124.31(15)	\sphericalangle Cl–B–B–Cl	Cl1–B1–B2–Cl2 –5.5(3)
d_{B-B}	B1–B2 1.710(3)														
d_{B-Cl}	B1–Cl1 1.905(2), B2–Cl2 1.900(2)														
d_{B-N}	B1–N1 1.547(3), B1–N4 1.536(3), B2–N2 1.546(3), B2–N5 1.541(3)														
d_{N-C}	N1–C1 1.344(3), N4–C8 1.348(3)														
\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 114.26(16), N2–B2–N5 113.91(16)														
\sphericalangle B–B–Cl	B1–B2–Cl2 124.31(15), B2–B1–Cl1 124.31(15)														
\sphericalangle Cl–B–B–Cl	Cl1–B1–B2–Cl2 –5.5(3)														
 <p>[MeB(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B}</td> <td>B1–B2 1.742(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-C}</td> <td>B1–C15 1.6235(19), B2–C16 1.6232(18)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N}</td> <td>B1–N1 1.5876(17), B1–N4 1.5818(17), B2–N2 1.5843(17), B2–N5 1.5886(17)</td> </tr> <tr> <td>d_{N-C}</td> <td>N1–C1 1.3356(16), N2–C1 1.3375(16), N4–C8 1.3351(16), N5–C8 1.3356(15)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle N–B–N</td> <td>N1–B1–N4 109.42(10), N2–B2–N5 109.36(10)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle B–B–C</td> <td>B1–B2–C16 126.13(11), B2–B1–C15 126.17(11)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle C–B–B–C</td> <td>C15–B1–B2–C16 –9.2(2)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B}	B1–B2 1.742(2)	d_{B-C}	B1–C15 1.6235(19), B2–C16 1.6232(18)	d_{B-N}	B1–N1 1.5876(17), B1–N4 1.5818(17), B2–N2 1.5843(17), B2–N5 1.5886(17)	d_{N-C}	N1–C1 1.3356(16), N2–C1 1.3375(16), N4–C8 1.3351(16), N5–C8 1.3356(15)	\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 109.42(10), N2–B2–N5 109.36(10)	\sphericalangle B–B–C	B1–B2–C16 126.13(11), B2–B1–C15 126.17(11)	\sphericalangle C–B–B–C	C15–B1–B2–C16 –9.2(2)
d_{B-B}	B1–B2 1.742(2)														
d_{B-C}	B1–C15 1.6235(19), B2–C16 1.6232(18)														
d_{B-N}	B1–N1 1.5876(17), B1–N4 1.5818(17), B2–N2 1.5843(17), B2–N5 1.5886(17)														
d_{N-C}	N1–C1 1.3356(16), N2–C1 1.3375(16), N4–C8 1.3351(16), N5–C8 1.3356(15)														
\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 109.42(10), N2–B2–N5 109.36(10)														
\sphericalangle B–B–C	B1–B2–C16 126.13(11), B2–B1–C15 126.17(11)														
\sphericalangle C–B–B–C	C15–B1–B2–C16 –9.2(2)														
 <p>[(n-Bu)B(μ-hpp)]₂</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{B-B}</td> <td>B1–B2 1.755(3)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-C}</td> <td>B1–C15 1.6165(4), B2–C19 1.6212(6)</td> </tr> <tr> <td>d_{B-N}</td> <td>B1–N1 1.5928(5), B1–N4 1.5882(6), B2–N2 1.5916(5), B2–N5 1.5888(5)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle N–B–N</td> <td>N1–B1–N4 108.947(12), N2–B2–N5 109.546(12)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle B–B–C</td> <td>B1–B2–C19 126.679(28), B2–B1–C15 128.050(28)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle C–B–B–C</td> <td>C15–B1–B2–C16 2.000(46)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{B-B}	B1–B2 1.755(3)	d_{B-C}	B1–C15 1.6165(4), B2–C19 1.6212(6)	d_{B-N}	B1–N1 1.5928(5), B1–N4 1.5882(6), B2–N2 1.5916(5), B2–N5 1.5888(5)	\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 108.947(12), N2–B2–N5 109.546(12)	\sphericalangle B–B–C	B1–B2–C19 126.679(28), B2–B1–C15 128.050(28)	\sphericalangle C–B–B–C	C15–B1–B2–C16 2.000(46)		
d_{B-B}	B1–B2 1.755(3)														
d_{B-C}	B1–C15 1.6165(4), B2–C19 1.6212(6)														
d_{B-N}	B1–N1 1.5928(5), B1–N4 1.5882(6), B2–N2 1.5916(5), B2–N5 1.5888(5)														
\sphericalangle N–B–N	N1–B1–N4 108.947(12), N2–B2–N5 109.546(12)														
\sphericalangle B–B–C	B1–B2–C19 126.679(28), B2–B1–C15 128.050(28)														
\sphericalangle C–B–B–C	C15–B1–B2–C16 2.000(46)														
 <p>[CoCp₂][GaCl₄]</p>	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>d_{Co-C}</td> <td>Co–C1 2.0264(16), Co–C2 2.0308(17), Co–C3 2.023(2), Co–C4 2.0353(16), Co–C5 2.0280(17), Co–C6 2.030(2)</td> </tr> <tr> <td>d_{Ga-Cl}</td> <td>Ga–Cl1 2.1747(7), Ga–Cl2 2.1727(5), Ga–Cl3 2.1777(6)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle C–C–C</td> <td>C1–C2–C3 107.72(18), C4–C5–C6 107.83(17)</td> </tr> <tr> <td>\sphericalangle Cl–Ga–Cl</td> <td>Cl1–Ga–Cl3 108.59(3), Cl1–Ga–Cl2 109.513(18), Cl2–Ga–Cl3 109.752(17)</td> </tr> </tbody> </table>	d_{Co-C}	Co–C1 2.0264(16), Co–C2 2.0308(17), Co–C3 2.023(2), Co–C4 2.0353(16), Co–C5 2.0280(17), Co–C6 2.030(2)	d_{Ga-Cl}	Ga–Cl1 2.1747(7), Ga–Cl2 2.1727(5), Ga–Cl3 2.1777(6)	\sphericalangle C–C–C	C1–C2–C3 107.72(18), C4–C5–C6 107.83(17)	\sphericalangle Cl–Ga–Cl	Cl1–Ga–Cl3 108.59(3), Cl1–Ga–Cl2 109.513(18), Cl2–Ga–Cl3 109.752(17)						
d_{Co-C}	Co–C1 2.0264(16), Co–C2 2.0308(17), Co–C3 2.023(2), Co–C4 2.0353(16), Co–C5 2.0280(17), Co–C6 2.030(2)														
d_{Ga-Cl}	Ga–Cl1 2.1747(7), Ga–Cl2 2.1727(5), Ga–Cl3 2.1777(6)														
\sphericalangle C–C–C	C1–C2–C3 107.72(18), C4–C5–C6 107.83(17)														
\sphericalangle Cl–Ga–Cl	Cl1–Ga–Cl3 108.59(3), Cl1–Ga–Cl2 109.513(18), Cl2–Ga–Cl3 109.752(17)														

Molekülstruktur

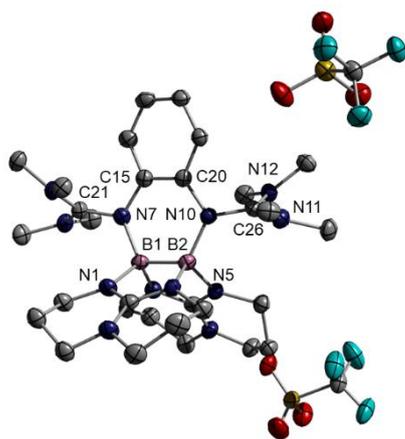
Ausgewählte Strukturparameter
(Bindungslängen in Å, Winkel in °)[$\{\text{HB}(\mu\text{-hpp})\}_2(\mu\text{-BH}_2)\}\text{[B}(\text{cat})_2]$]

$d_{\text{B-B}}$	B1-B2 1.917(8), B1-B3 1.774(11), B2-B3 1.714(10)
$d_{\text{B-H}}$	B1-H1 1.17(5), B2-H2 1.25(6), B3-H3A 1.29(7), B3-H3B 1.23(8)
$d_{\text{B-N}}$	B2-N2 1.512(6), B2-N5 1.500(6)
$d_{\text{B-O}}$	B4-O1 1.484(5), B4-O2 1.489(5), B4-O3 1.470(5), B4-O4 1.483(5)
$\angle \text{B-B-B}$	B2-B3-B1 66.7(4), B3-B2-B1 58.2(4), B3-B1-B2 55.2(4)
$\angle \text{H-B-H}$	H3A-B3-H3B 123(5)
$\angle \text{O-B-O}$	O1-B4-O2 104.1(3), O3-B4-O4 105.5(3), O1-B4-O4 111.1(3), O2-B4-O3 112.6(3)

[hppH₂][B(cat)₂]

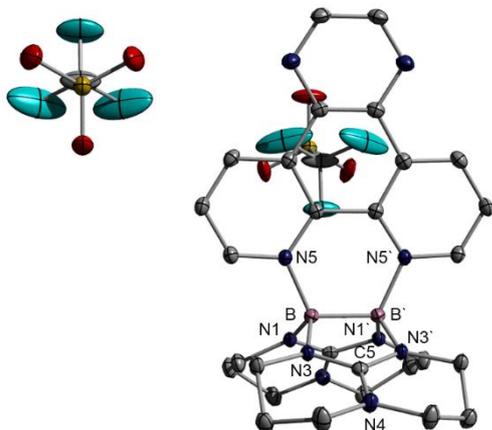
$d_{\text{B-O}}$	B51-O51 1.478(3), B51-O52 1.494(2), B51-O53 1.468(3), B51-O54 1.498(3)
$d_{\text{N-C}}$	N52-C51 1.341(3), N53-C51 1.336(3), N51-C51 1.328(2)
$\angle \text{O-B-O}$	O51-B51-O52 104.45(15), O53-B51-O54 105.06(16), O51-B51-O54 112.07(16), O52-B51-O53 112.16(16)

Abgebildet ist eine der zwei Molekülstrukturen der Elementarzelle.

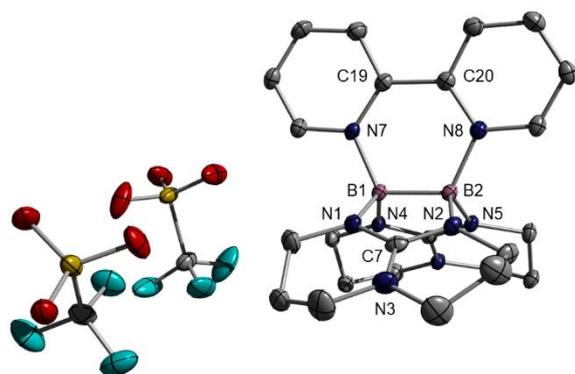
[$\{\text{B}(\mu\text{-hpp})\}_2(\text{btmgb})\}\text{[OTf]}_2$]

$d_{\text{B-B}}$	B1-B2 1.7050(5)
$d_{\text{B-N}}$	B1-N7 1.5798(4), B2-N10 1.5667(5), B1-N1 1.5687(7), B2-N5 1.5630(4)
$d_{\text{N-C}}$	N7-C15 1.4332(5), N7-C21 1.3752(3), N10-C20 1.4210(3), N10-C26 1.3842(5), N11-C26 1.3447(4), N12-C26 1.3315(5)
$d_{\text{C-C}}$	C15-C20 1.4152(4)
$\angle \text{B-B-N}$	B1-B2-N10 115.043(26), B2-B1-N7 114.908(24)
$\angle \text{N-B-B-N}$	N7-B1-B2-N10 -6.357(44)

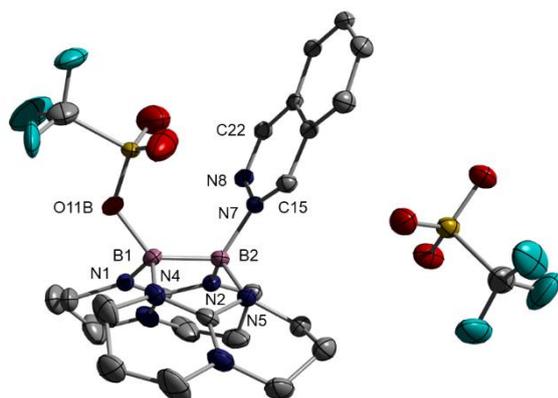
Molekülstruktur

Ausgewählte Strukturparameter
(Bindungslängen in Å, Winkel in °)[B(μ-hpp)]₂(pzp)[OTf]₂

d_{B-B}	B-B' 1.663(4)
d_{B-N}	B-N5 1.595(2), B-N3 1.531(2), B-N1 1.546(2)
d_{N-C}	N3-C5 1.3476(19), N4-C5 1.340(3)
\sphericalangle N-B-N	N1-B-N3 116.68(14), N1-B-N5 111.24(13)
\sphericalangle N-B-B-N	N5-B-B'-N5' 0.00(0)

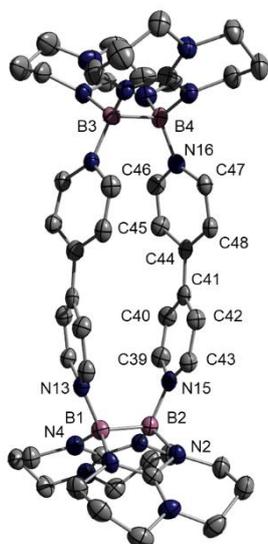
[B(μ-hpp)]₂(2,2'-bpy)[OTf]₂

d_{B-B}	B1-B2 1.667(3)
d_{B-N}	B1-N1 1.540(3), B1-N4 1.527(2), B1-N7 1.596(2), B2-N2 1.546(3), B2-N5 1.521(2), B2-N8 1.596(2)
d_{N-C}	N7-C19 1.364(2), N8-C20 1.364(2)
d_{C-C}	C19-C20 1.504(3)
\sphericalangle N-B-N	N1-B1-N4 116.47(16), N2-B2-N5 116.59(15)
\sphericalangle N-B-B-N	N7-B1-B2-N8 2.4(2)

[B(μ-hpp)]₂(phaz)(OTf)[OTf]

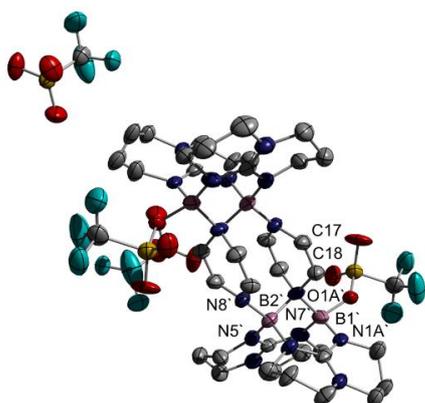
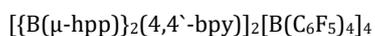
d_{B-B}	B1-B2 1.717(6)
d_{B-N}	B2-N7 1.591(6), B1-N1 1.528(7), B1-N4 1.521(6), B2-N2 1.529(6), B2-N5 1.529(6)
d_{N-C}	N7-C15 1.314(5), N8-C22 1.308(5)
d_{B-O}	B1-O11B 1.567(8)
d_{N-N}	N7-N8 1.379(5)
\sphericalangle N-B-N	N2-B2-N5 115.2(3)
\sphericalangle N-B-B	N7-B2-B1 121.4(3)
\sphericalangle N-N-C-C	N7-B1-B2-N8 2.9(6)

Molekülstruktur

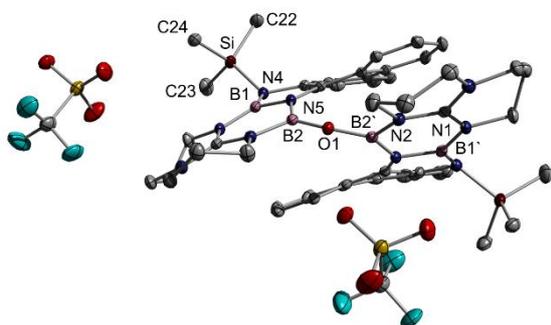
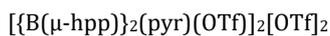
 Ausgewählte Strukturparameter
 (Bindungslängen in Å, Winkel in °)


d_{B-B}	B1-B2 1.728(8), B3-B4 1.724(8)
d_{B-N}	B1-N13 1.587(7), B2-N15 1.575(7), B4-N16 1.603(7), B2-N2 1.532(6), B1-N4 1.518(7)
d_{N-C}	N16-C46 1.338(6), N16-C47 1.353(6) N15-C39 1.356(6), N15-C43 1.352(6)
d_{C-C}	C39-C40 1.364(7), C42-C43 1.370(7), C41-C44 1.476(7), C44-C45 1.401(7), C45-C46 1.373(7), C44-C48 1.383(7), C47-C48 1.365(7)
$\sphericalangle N-B-B$	N13-B1-B2 115.0(4), N16-B4-B3 115.4(4)
$\sphericalangle N-N-C-C$	N13-B1-B2-N15 -2.8(6)

Zwecks besserer Übersicht wird nur das Kation abgebildet.



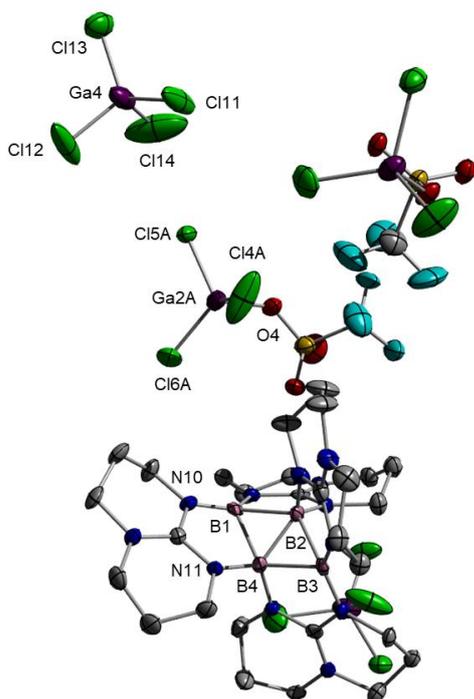
d_{B-N}	B1-N7' 1.548(4), B2'-N7' 1.601(5), B2'-N8' 1.525(4), B2'-N5' 1.551(4), B1'-N1A' 1.561(7)
d_{N-C}	N7'-C18 1.477(4)
d_{C-C}	C17-C18 1.334(5)
$\sphericalangle B-N-B-N$	B1'-N7'-B2'-N8' -179.1(3)



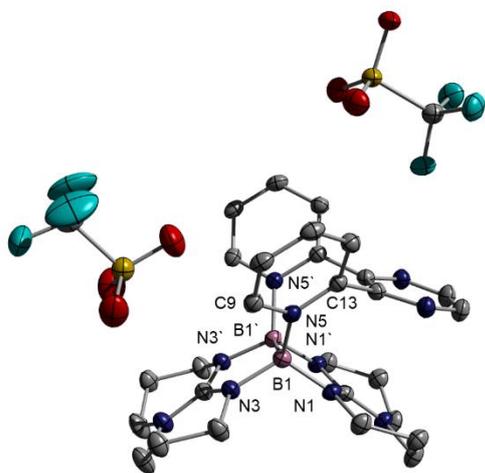
d_{B-O}	B2-O1 1.3563(16)
d_{B-N}	B2-N5 1.421(2), B2'-N2 1.468(2), B1'-N1 1.446(2), B1-N4 1.440(2), B1-N5 1.4405(19)
d_{N-Si}	N4-Si 1.7918(12)
d_{Si-C}	Si-C22 1.8628(17), Si-C23 1.8652(17), Si-C24 1.8655(17)
$\sphericalangle N-B-N$	N1-B1-N5 120.63(13), N2-B2-N5 115.47(13)
$\sphericalangle B-O-B$	B2'-O1-B2 148.15(18)
$\sphericalangle B-N-B-N$	B2-N5-B1-N4 168.81(12)



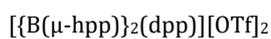
Molekülstruktur

Ausgewählte Strukturparameter
(Bindungslängen in Å, Winkel in °)

d_{B-B}	B1-B2 1.939(11), B1-B4 1.949(10), B2-B3 1.919(10), B2-B4 1.732(11), B3-B4 1.947(11)
d_{B-N}	B1-N10 1.405(10), B4-N11 1.478(10)
d_{Ga-Cl}	Ga2A-Cl4A 2.127(6), Ga2A-Cl5A 2.141(8), Ga2A-Cl6A 2.170(5), Ga4-Cl11 2.135(3), Ga4-Cl12 2.119(3), Ga4-Cl13 2.138(3), Ga4-Cl14 2.211(5)
d_{Ga-O}	Ga2A-O4 1.876(6)
$\angle B-B-B$	B3-B2-B1 127.9(5), B2-B3-B4 53.2(4), B3-B4-B1 125.7(5), B2-B1-B4 52.9(4)
$\angle B-B-B-B$	B1-B2-B4-B3 -176.1(6)



d_{B-B}	B1-B1' 1.7135(3)
d_{B-N}	B1-N1 1.5361(3), B1-N3 1.5337(4), B1-N5 1.5942(4)
d_{N-C}	N5-C9 1.3517(2), N5-C13 1.3629(4)
$\angle N-B-N$	N1-B1-N3 114.950(17)

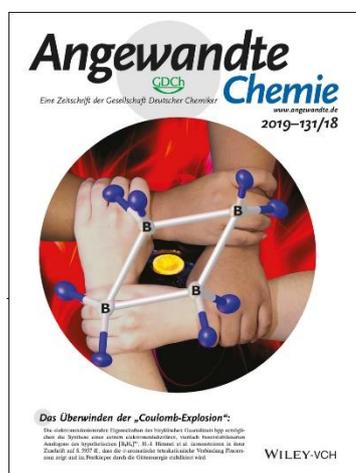


LISTE WISSENSCHAFTLICHER BEITRÄGE

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

Publikationen

- I. "On the Dual Reactivity of a Nucleophilic Dihydrido-Diborane: Reaction at the B–B-Bond and/or the B–H-Bond"
A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1209–1216.
- II. "Boron(II) Cations: Interplay between Lewis-Pair-Acceptor and Electron-Donor Properties"
A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11456–11459; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11627–11630.
- III. "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.
- IV. "Four Boron Atoms, Four Positive Charges, and Four Skeletal Electrons: A Fluorescent σ -Aromatic Tetraborane(4)"
A. Widera, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5897–5901; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5957–5961.



Inside Back Cover:
Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 6105; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6165.

- V. "Electron-Rich, Lewis-Acidic Diborane Meets N-Heterocyclic Aromatics: Formation and Electron Transfer in Cyclophane Boranes"
A. Widera, E. Filbeck, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, Manuskript in Revision.

Vorträge und Posterpräsentationen auf Tagungen

- I. „*Duale Reaktivität des elektronenreichen Diborans(4): Reaktionen an B–H und B–B-Bindungen*“
Deutsche Borchemikertagung, Lichtenfels, **2017**.
- II. „*σ-Aromatisches Tetraboran(4)-Tetrakation: Eine Bor-Bor-Kupplung zwischen zwei Ethylen-Dikation Analoga*“
Deutsche Borchemikertagung, Reimlingen, **2018**.
- III. „*Das Zusammenspiel zwischen der Lewis-Acidität und den Elektronendonator-Eigenschaften im elektronenreichen Diboran(4)-Dikation*“
19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung, Regensburg, **2018**.
- IV. „*Boron(II) Cations: Interplay between Lewis-Pair Acceptor and Electron Donor Properties*“
ACS Publications Forum, Heidelberg, **2018**.
- V. „*Chemistry of Guanidinate-Stabilized Diborane Cations: B–B Bond Formation Through Dimerization or Hydroboration*“
8th European Conference on Boron Chemistry (EUROBORON), Montpeiller, **2019**.
- VI. „*Kationische Boracyclophane: Wenn aus Bor und organischen Liganden Makrozyklen werden*“
Deutsche Borchemikertagung, Lichtenfels, **2019**.

DANKSAGUNG

Es ist mir eine große Freude an dieser Stelle all jenen zu danken, die mich auf meinem Weg in den letzten Jahren begleitet, auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Besonders danke ich Ihnen dafür, dass ich neben der vielen Ideen Ihrerseits jederzeit auch meine eigenen Gedanken umsetzen konnte. Diese Freiheit, die vielen hilfreichen Diskussionen und die darin gezeigte Begeisterung haben mich in den letzten Jahren stets aufs Neue motiviert. Ich danke Ihnen, dass Sie mir neben der Borchemikertreffen auch eine Teilnahme an der EuroBoron- und Wöhler-Tagung ermöglicht haben. Dadurch konnte ich einen umfangreichen Einblick in die aktuelle Forschung gewinnen und den Wunsch nach einer akademischen Laufbahn stärken.

Herrn *Priv.-Doz. Dr. Joachim Ballmann* möchte ich für die Übernahme des Koreferats herzlich danken.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter der Werkstätten und Analytik-Abteilungen des Chemischen Instituts für die vielen, meist unsichtbaren, aber wichtigen Beiträge zu dieser Arbeit. Besonders hervorheben möchte ich das MS-Labor unter Leitung von *Dr. Jürgen Gross* und den Einsatz von *Doris Lang*, *Iris Mitsch* und *Norbert Nieth*. Ich konnte mich immer auf die von Ihnen in mühevoller Kleinarbeit durchgeführten Experimente verlassen.

Prof. Dr. Hubert Wadepohl und *Heidrun Haungs* danke ich für die vielen Bemühungen um meine Kristalle. Vor allem bei *Prof. Dr. Hubert Wadepohl* möchte ich mich für seinen unerschütterlichen Einsatz beim Lösen jedes noch so schlechten Datensatzes bedanken. Die vielen interessanten fachlichen Diskussionen haben mir einen tieferen Einblick in die Röntgenstrukturanalyse gegeben. Ein ebenso großer Dank gilt *Dr. Elisabeth Kaifer* für das Lösen vieler Strukturen, die in dieser Arbeit zu sehen sind.

Meinen drei Praktikanten *Julianna Doll*, *Sergius Boschmann* und *Robert Marckwardt* danke ich für ihre Bemühungen, die Mithilfe und Kreativität bei größeren und kleineren Projekten.

Ich danke der *gesamten Arbeitsgruppe Himmel* und *Greb* sowie *allen ehemaligen Mitgliedern* für die herzliche Aufnahme, Hilfsbereitschaft und nette Arbeitsatmosphäre. Die

abwechslungsreichen außer-AK-lichen Aktivitäten haben mir die Zeit in Heidelberg sehr angenehm gemacht.

Karin Gissmann möchte ich mich nicht nur für ihre immerwährende Unterstützung von uns Doktoranden bedanken, sondern auch für das Abnehmen des ganzen bürokratischen Krams. Ohne deine perfekte Ordnung hätte ich sicherlich manche „Formulare, Anträge, Bestätigungen, Annahmen, Zulassungen...“ lange in meinem Chaos suchen müssen. *Petra Walter, Ute Wild* und *Simone Leingang* danke ich für die Organisation der Chemikalienbestellungen und Gewährleistung eines reibungslosen Laboralltags.

Meinem ersten und einzigen Boxpartner *David Fridolin Schrempp* bin ich für seine Hilfestellungen und Tipps zur Schutzgaschemie vor allem zu Beginn der Promotion dankbar.

Allen Mitstreitern der „AK Himmel Borgruppe“ (ja, neuerdings auch dir *Flo* :D) danke ich für den regen Informationsaustausch und die gemeinsame Freude über neue ^{11}B -NMR-Signale. Besonders möchte ich mich bei meiner Zimmergenossin *Jana Elias* bedanken, mit der ich die schönen Zeiten bei den Borchemikertreffen in Lichtenfels und Reimlingen verbinde.

Jean Thusek, es ist mir ein Fest, dir an dieser Stelle „Danke“ zu sagen. Ohne deine großartige Hilfe bei den komplizierteren, geheimen Rechnungen wäre ich lange verzweifelt. Danke auch für all die erheiternden Gespräche über H-Antoine und Helene in Begleitung eines Heißgetränks ;).

Ein herzliches Dankschön gilt dem gesamten *X-Ray Team: Dr. Elisabeth Kaifer, Johanna Osterbrink, Deborah Hartmann* und *Thomas Jannack*. Danke, dass ihr mich in den letzten Wochen des Zusammenschreibens an den Diffraktometern entlastet habt.

Debbie, es gibt so viel wofür ich dir danken möchte. Oder soll ich lieber schreiben: „Es gibt so viel *Debbie*, wofür ich dir danken möchte“? Du warst nicht nur immer um meine Satzstellung bemüht, sondern auch als die beste Freundin in allen Lebenslagen für mich da. Danke, dass ich mich immer auf dich verlassen konnte, du mir den Alltag stets mit kleinen Aufmerksamkeiten verschönert und Rückhalt gegeben hast. Danke einfach für alles.

Besonderer Dank gilt *Sebastian* für all die großen und kleinen Dinge, mit denen er mich in den letzten Monaten unterstützt hat. Danke, dass du für mich da warst und mir einiges an Arbeit im Praktikum abgenommen hast. Ohne dich wäre ich wahrscheinlich völlig in der Chemiewelt versunken, danke für die schönen Unternehmungen nach der Arbeit und die in den letzten Monaten für mich und meine Launen aufgebrachte Geduld.

Meinen Eltern Malgorzata und Robert sowie meiner Oma Krystyna danke ich für ihren großen Rückhalt und Motivation, auf die ich mich schon seit so vielen Jahren ohne Einschränkung verlassen kann. Ohne sie wäre alles hier nicht möglich gewesen, weshalb ich ihnen diese Arbeit widme.

„Wichtig ist, dass man nie aufhört zu fragen...“

—Albert Einstein—

EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Das Zusammenspiel zwischen Elektronendefizit und Elektronenreichtum in guanidinatstabilisierten Boran-Kationen“ 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 eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

.....

Datum, Ort

.....

Unterschrift (Anna Widera)

Die in dieser Arbeit verwendete Konvention zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Tetraboran-Tetrakation **9** beinhaltet eine B–B-Einfachbindung zwischen den transannularen Boratomen des rhomboedrischen Rings und ist formal der Schreibweise mit einer B–B-Doppelbindung gleichzusetzen (siehe Abbildung 5.1). Da es sich hierbei um eine Mehrzentrenbindung handelt und die Zahl der σ -Gerüstelektronen vier beträgt, verdeutlicht die in Abbildung 5.1 rechts gezeigte Lewis-Struktur die formale Bindungssituation von zwei 3-Zentren-2-Elektronenbindungen. Die links abgebildete Lewis-Schreibweise bringt hingegen die experimentell gefundene B–B-Bindungslänge von 1.732(11) Å zum Ausdruck, welche im Bereich einer typischen B–B-Einfachbindung liegt.

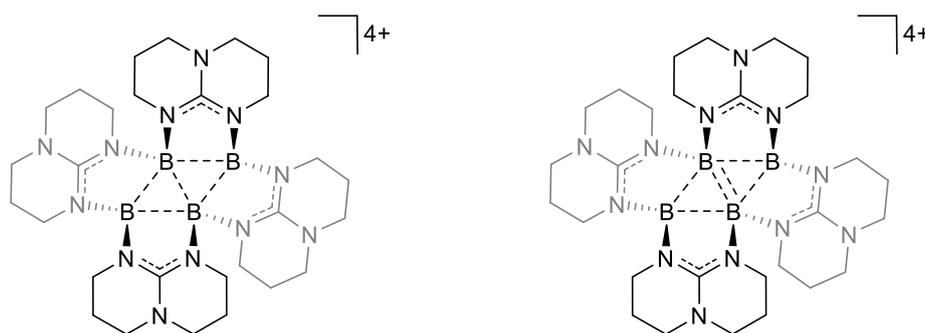


Abbildung 5.1 Zwei mögliche Lewis-Strukturen zur Beschreibung des Tetraboran-Tetrakations $[\{B(\mu\text{-hpp})\}_4]^{4+}$ (**9**).