

---

Chemie elektronenreicher Diboran-Kationen  
mit Pyridin-Substituenten:  
Von Makrozyklen zu metallomimetischer Chemie

---

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Gesamtfakultät für Mathematik,  
Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
M. Sc. Erik Filbeck  
aus Viernheim

**2024**

---

Chemie elektronenreicher Diboran-Kationen  
mit Pyridin-Substituenten:  
Von Makrozyklen zu metallomimetischer Chemie

---

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Gesamtfakultät für Mathematik,  
Ingenieur- und Naturwissenschaften  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
M. Sc. Erik Filbeck  
aus Viernheim

Tag der Disputation  
24.05.2024

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel  
Prof. Dr. Lutz Greb



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Zeitraum von November 2019 bis Februar 2024 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Teile der vorliegenden Ergebnisse wurden von Julius Schwieger, Jonas Hehn, Sebastian Häussermann, Sebastian Cremer, Johannes Zeh, Moritz Jansen und Frano PranjkoVIC im Rahmen ihrer Forschungspraktika bzw. Bachelorarbeiten sowie von David Bučak Gasser während seiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis Himmel unter meiner Anleitung erhalten.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht oder auf Konferenzen vorgestellt.

### **Publikationen:**

- I. “Polycationic Redox-Active Cyclophanes with Integrated Electron-Rich Diboron Units”  
E. Filbeck, A. Widera, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15737 -15750.
- II. “Synthesis of Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Cationic Diborane(4) Compounds with Distinct Structural Motifs and Properties”  
E. Filbeck, L. Kistner, D. Vogler, D. Bučak Gasser, L. F. Martins, M. Schöner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202201105 (1 - 12).
- III. “Cationic Symmetrically and Unsymmetrically Substituted Diboranes and Bis(diboranes) with Direct Boron-Boron Bond: Synthesis by Substitution, Stability and Properties”  
L. Kistner, E. Filbeck, P. Ihle, D. Bučak Gasser, S.W. H. Häussermann, D. Kowatsch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300038 (1 - 18).
- IV. “Halide-Coupled Double Electron Transfer with Electron-Rich Diboranes”  
E. Filbeck, S. Cremer, M.C.F, Jansen, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302911 (1 – 8).

## Vorträge:

- I. „Stabilisierung von B(II)-Kationen“  
Skilizium, Engelberg, Schweiz, **2020**.
- II. „Redox-gekoppelter Halogenid-Transfer an „Trityl“-substituierten Diboran-Kationen“  
Deutsche Borchemikertagung, Lichtenfels, **2022**
- III. „Elektronentransfer von elektronenreichen Diboranen auf Pyridin-Derivate“  
Deutsche Borchemikertagung, Hirschberg, **2023**





*Für meine Familie*





„Je weiter die Berechnungen fortschreiten, desto mehr Mut gehört dazu, sich ihren Implikationen zu stellen.“

Michael Crichton – Jurassic Park

Aus der deutschsprachigen Ausgabe: Crichton, M. (1991), *Dino Park*, Droemersch Verlagsgesellschaft Th. Knaur Nachf., München.



## Kurzzusammenfassung

Die Chemie neutraler Borverbindungen ist für gewöhnlich durch ihren elektrophilen Charakter bestimmt. Im Gegensatz hierzu zeichnet sich das doppelt Guanidinat-verbrückte Diboran  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch eine B–B-Bindung mit mithochliegendem HOMO und einen damit einhergehenden nukleophilen Charakter aus. Besonders das Ditriflato- und das Dibromido-Derivat  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  sind durch eine besondere Chemie gekennzeichnet. Durch die Anwesenheit von Abgangsgruppen an den Boratomen reagieren sie als Lewissäuren mit Pyridin-Derivaten. Dies ermöglicht den Einbau der elektronenreichen  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheit in Viologen-artige Cyclophane durch Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit Di(4-pyridyl)-Verbindungen. Die so erhaltenen Boracyclophane zeigen interessante Redox- und optische Eigenschaften. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung solcher Cyclophan-Verbindungen. Verschiedene tetrakationische Boracyclophane sowie eine hexakationische Käfig-Verbindung mit drei  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheiten konnten synthetisiert werden. Daneben wurden auch Vorläufer-Verbindungen hergestellt, die Aufschluss über die teilweise mit radikalischen Intermediaten verbundene Bildung der Boracyclophane gaben. Die Untersuchung der dargestellten Verbindungen zeigte, dass die Redoxchemie der Cyclophane durch intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bestimmt ist, die durch die Auswahl der eingebauten Di(4-pyridyl)-Verbindungen variiert werden können. Die optischen Eigenschaften der Cyclophane sind durch einen Charge-Transfer von der  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheit auf die Dipyridyl-Einheiten gekennzeichnet.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Reaktivität von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  mit Diphenyl(4-pyridyl)methan-Derivaten. Bei der Umsetzung der genannten Diborane mit Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan und Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan wurde eine neue Reaktivität der hpp-verbrückten Diboran-Verbindungen entdeckt, die der oxidativen Addition von Übergangsmetallen ähnelt. Die Liganden binden zunächst als Lewisbasen an die Diboran-Einheit und werden dann unter Oxidation der Boratome und B–B-Bindungsspaltung reduziert. Die Elektronenübertragung wird von einer Umlagerung der Halogenid-Ionen von den Liganden auf die  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheit begleitet. Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch die Abgangsgruppe am Liganden bestimmt wird. Es wird daher ein der Elektronenübertragung vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht postuliert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Zusammenwirken des Lewis-Akzeptor- und des  $\pi$ -Elektronen-Donor-Charakters von hpp-verbrückten Diboranen zur Synthese einer Reihe außergewöhnlicher Boracyclophane genutzt. Darüber hinaus ermöglichen diese Eigenschaften einen Reaktionstyp mit metallomimetischem Charakter.



## Abstract

The chemistry of neutral boron compounds is usually dominated by their electrophilic nature. Contrary to this, the doubly guanidinate-bridged diborane  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  stands out due to a B–B-bond with a high HOMO and hence a nucleophilic character. Especially the ditriflato- and dibromido-derivative  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  and  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  are associated with an exceptional chemistry. Due to the presence of leaving-groups at the boron atoms they react with pyridine-derivatives as Lewis-acids. This enables the integration of the electron-rich  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -unit in viologen-like cyclophanes by reaction of  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  with di(4-pyridyl)-compounds. The obtained boracyclophanes show interesting redox- and optical properties. The first part of this thesis deals with the synthesis and characterization of such cyclophane-compounds. Various tetracationic boracyclophanes as well as a hexacationic cage-compound containing three  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -units have been synthesized. Moreover, precursors have been synthesized that gave information on the formation of the boracyclophanes, which is partly accompanied by radical intermediates. Investigation of the produced showed that the redox chemistry of the cyclophanes is defined by intramolecular  $\pi$ - $\pi$ -interactions, which can be modified via selection of the integrated di(4-pyridyl)-compounds. The optical properties of the cyclophanes are marked by a charge-transfer from the  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -unit to the dipyridyl-units.

The second part of this thesis deals with the reactivity of  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  and  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  with diphenyl(4-pyridyl)methane-derivatives. Reaction of these diboranes with chlorodiphenyl(4-pyridyl)methane und bromodiphenyl(4-pyridyl)methane showed a new kind of reactivity of the hpp-bridged diborane-compounds, which resembles the oxidative addition known from transition metals. Initially, the ligands are bonded as Lewis-bases to the diborane-unit and are subsequently reduced associated with oxidation of the boron atoms and cleavage of the B–B-bond. The electron transfer is accompanied by migration of a halide from the ligand to the  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -unit. The Investigations on the mechanism showed that the rate of this reaction is determined by the leaving-group of the ligand. Therefore, a dissociation equilibrium is postulated, which takes place prior to the electron transfer.

In this thesis, the cooperation of the Lewis-acceptor- and  $\pi$ -electron-donor-character of hpp-bridged diboranes was used for the synthesis of various extraordinary boracyclophanes. Furthermore, these properties enabled a type of reaction with metallomimetic nature.



<b>1 Einleitung und Kenntnisstand .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Zielsetzung .....	1
1.2 Diborane und Diboran-Kationen .....	2
1.2.1 Historische Entwicklung der Chemie der Borane .....	2
1.2.2 Chemie der Diboran(4)-Verbindungen .....	6
1.2.3 Chemie nukleophiler Diboran-Verbindungen .....	11
1.2.4 Synthese und Chemie kationischer Borverbindungen.....	17
1.3 Makrozyklische Verbindungen .....	26
1.3.1 Neutrale makrozyklische Verbindungen .....	26
1.3.2 Kationische Viologen-Cyclophane.....	27
1.3.3 Boracyclophane .....	31
1.4 Metallomimetische Chemie des Bors.....	33
<b>2 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>37</b>
2.1 Kationische Makrozyklen und verwandte Verbindungen .....	38
2.1.1 Synthese und Eigenschaften tetrakationischer Boracyclophane .....	39
2.1.2 Reaktion von [(OTf)B(hpp)] <sub>2</sub> mit heteroverknüpften Dipyridyl-Linkern.....	53
2.1.3 Boracyclophane mit elektronenreichen Aromaten .....	58
2.1.4 Synthese und Eigenschaften von Diboran-Kationen mit Dipyridyl-Liganden .....	66
2.1.5 Synthese und Eigenschaften eines hexakationischen Boracyclophan-Käfigs.....	81
2.1.6 Synthese und Eigenschaften von Dipyridyl-verbrückten Bis(diboranen).....	87
2.2 Chemie Diphenylpyridylmethan-substituierter Diboran-Kationen .....	95
2.2.1 Synthese eines dikationischen Diphenylpyridylmethan-substituierten Diborans ..	95
2.2.2 Halogenid-gekoppelter Elektronen-Transfer mit elektronenreichen Diboranen.....	99
2.2.3 Methanolat- und Acetat-gekoppelter Elektronen-Transfer .....	107



2.2.4 Synthese und Chemie eines Dienamin-verbrückten Diboran-Monokations .....	111
<b>3 Zusammenfassung .....</b>	<b>119</b>
<b>4 Experimenteller Teil.....</b>	<b>127</b>
4.1 Allgemeine Angaben.....	127
4.2 Analytische Methoden.....	129
4.3 Quantenchemische Methoden und Programme.....	132
4.4 Synthesevorschriften .....	133
4.4.1 Synthese neutraler Diboran-Edukte.....	133
4.4.2 Synthese der Pyridin-Edukte .....	136
4.4.3 Synthese kationischer Makrozyklen.....	151
4.4.4 Synthese kationischer Diboran-Verbindungen.....	164
<b>5 Literatur .....</b>	<b>183</b>
<b>A Anhang.....</b>	<b>195</b>
A.1 Abkürzungsverzeichnis .....	195
A.2 Symbolverzeichnis .....	196
A.3 Verbindungsverzeichnis .....	197
A.4 Ergänzende Abbildungen .....	203
A.5 Kristallstrukturdaten .....	204

# 1 Einleitung und Kenntnisstand

---

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Chemie neutraler Borverbindungen ist gekennzeichnet durch ihren intrinsischen Elektronenmangel und die damit einhergehende Elektrophilie. So finden  $sp^2$ -hybridisierte Monoborane Anwendung als Abstraktionsmittel für nukleophile Teilchen oder als Lewis-azide Cokatalysatoren bei der Olefinpolymerisation.<sup>[1]</sup>  $sp^2$ - $sp^2$ -Hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen sind wertvolle Reagenzien zur Diborierung und Hydroborierung von organischen Molekülen und sind daher von großer Bedeutung für die organische Synthese.<sup>[2]</sup>

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Chemie des zweifach Guanidinat-verbrückten,  $sp^3$ - $sp^3$ -hybridisierten Diborans(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ( $\text{hpp} = 1,3,4,6,7,8$ -Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidinat), das sich im Gegensatz zu  $sp^2$ - $sp^2$ -hybridisierten Diboranen durch seinen nukleophilen Charakter auszeichnet. Die Chemie dieses Diborans und seiner Derivate wurde bereits ausführlich untersucht.<sup>[3, 4]</sup> Vor allem das Ditriflato-Derivat  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  zeigt eine große Reaktionsfreudigkeit. Es ist besonders zur Synthese von Diboran-Dikationen durch Umsatz mit neutralen Basen geeignet. Auch das Zusammenspiel aus Lewis-Akzeptor und  $\pi$ -Donor in dieser und ähnlichen Verbindungen macht die Verbindungsklasse der doppelt Guanidinat-verbrückten Diborane interessant für mögliche Anwendungen auf diversen Gebieten.<sup>[5, 6]</sup>

So ist der Lewis-Akzeptor- und  $\pi$ -Donor-Charakter vor allem von Übergangsmetallen bekannt, deren katalytische Wirkung bereits eingehend untersucht ist. Allerdings gehen mit der Übergangsmetall-Katalyse einige Nachteile einher, wie die Seltenheit und Giftigkeit und vor allem die oft mit erheblichen Folgen für die Umwelt verbundene, kostspielige Förderung der Metalle. Daher rückt die metallomimetische Chemie einiger Hauptgruppenelement-Verbindungen immer mehr in den Fokus der Wissenschaft.<sup>[7]</sup> Der leichte Zugang zu kationischen Verbindungen durch  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  ermöglicht die Integration des Guanidinat-verbrückten Diborans in tetrakationische Cyclophane.<sup>[4, 6, 8]</sup> Solche makrozyklischen Verbindungen sind innerhalb der supramolekularen Chemie und der *molecular electronics* von großer Bedeutung.<sup>[9]</sup>

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung und Anwendung der dualen Reaktivität Guanidinat-verbrückter Diborane. Ziel dieser Arbeit war daher zunächst die Synthese und Charakterisierung von mehrfach kationischen Makrozyklen mit integrierten, doppelt

Guanidinat-verbrückten Diboran(4)-Einheiten. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf dem Einfluss des Elektronen-Donor-Charakters der Diboran-Einheiten auf die gebildeten Cyclophane. Die experimentellen Ergebnisse wurden dabei durch quantenchemische Rechnungen unterstützt. Darüber hinaus sollte ein möglicher metallomimetischer Charakter der Guanidinat-verbrückten Diborane untersucht werden. Schwerpunkt hierbei war ein Reaktionstyp, der der oxidativen Addition von organischen Substraten an Übergangsmetall-Komplexe ähnelt. Die hieraus entstehenden Diboran-Verbindungen sollten weiterführend auf mögliche Folgereaktionen untersucht werden.

## 1.2 Diborane und Diboran-Kationen

### 1.2.1 Historische Entwicklung der Chemie der Borane

Als Borane bezeichnet man die Wasserstoffverbindungen des Bors. Im Jahr 1881 berichteten *Francis Jones* und *R. L. Taylor* zum ersten Mal von der Herstellung eines gasförmigen Borhydrids durch die Reaktion von Magnesiumborid mit Salzsäure. Das dabei entstandene Gas, das laut *Jones* und *Taylor* zum größten Teil Wasserstoff enthielt, wurde als übelriechend und mit grüner Flamme brennend beschrieben. Obwohl es ihnen nicht möglich war, die von ihnen postulierte Borwasserstoffverbindung zu isolieren, schlugen *Jones* und *Taylor* auf Basis experimenteller Ergebnisse fälschlicherweise  $\text{BH}_3$  als Zusammensetzung des Borans vor.<sup>[10]</sup> Erst 1912 gelang es *Alfred Stock*, der zugleich experimentelle Fehler von *Jones* und *Taylor* bemängelte, ein Boran zu isolieren und als Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  korrekt zu identifizieren.<sup>[11]</sup> Bereits ein Jahr später konnte *Stock* die Verbindung  $\text{B}_2\text{H}_6$  als Zerfallsprodukt des Tetraborans  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  isolieren.<sup>[12]</sup> Darüber hinaus konnten weitere Borwasserstoffverbindungen wie  $\text{B}_5\text{H}_9$  oder  $\text{B}_6\text{H}_{10}$  beschrieben werden.<sup>[13]</sup>

Die Struktur der Borane war den Wissenschaftlern lange Zeit ein Rätsel, da ihre Zusammensetzung mit der klassischen Bindungstheorie, die von 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen ausging, nicht in Einklang zu bringen war.<sup>[14, 15]</sup> Erst 1951 konnte die heute anerkannte Struktur des Diborans, gezeigt in Abbildung 1.1a, durch Elektronenbeugungsexperimente bestätigt werden.<sup>[16]</sup> Vier Wasserstoffatome im Diboran-Molekül nehmen eine endständige Position ein. Die endständigen B–H-Bindungen können hierbei als einfache 2-Elektronen-Bindungen beschrieben werden. Zwei Wasserstoffatome nehmen jedoch eine verbrückende Position zwischen den beiden Boratomen ein. Gleichzeitig

stehen noch vier Elektronen zur Ausbildung weiterer Bindungen im Molekül zur Verfügung. Dieser Umstand konnte mithilfe der Molekülorbitaltheorie als 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen beschrieben werden.<sup>[17]</sup> Auch die Strukturen höherer Borane können nur durch Mehrzentren-Bindungen erklärt werden.<sup>[18]</sup> Einige Beispiele für Mehrzentren-Bindungen sind in Abbildung 1.1b gezeigt. Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Struktur höherer Borane, sowie Carboranen und Boran-Anionen, trug *Kenneth Wade* durch die nach ihm benannten Elektronen-Abzählregeln bei. Nach *Wade* ist die Struktur der Borane vom Verhältnis der Anzahl der sogenannten Gerüstelektronen zur Anzahl der Gerüstatome abhängig und herleitbar. Die Borane können dabei verschiedenen Typen zugeordnet werden. Bei einer Gerüstelektronenzahl von  $2n+2$ , wobei  $n$  der Zahl der Gerüstatome entspricht, spricht man von closo-Strukturen, bei  $2n+4$  von nido- und bei  $2n+6$  von arachno-Strukturen. closo-Strukturen leiten sich von Polyedern ab, bei denen alle Ecken mit Gerüstatomen besetzt sind. Sie kommen in Form von Boran-Dianionen oder Carboranen vor.

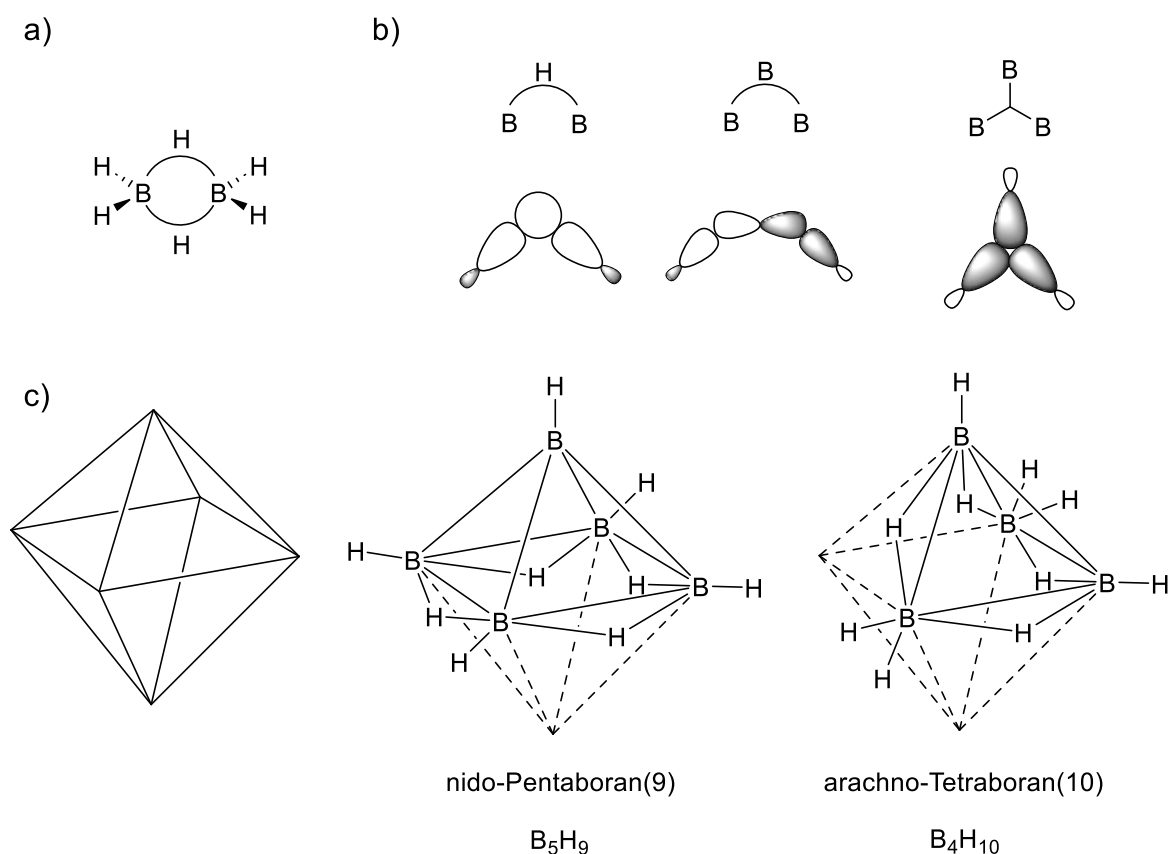


Abbildung 1.1 a) Molekülstruktur des Diboran(6). b) Symbolische Darstellung der offenen BHB-Bindung, offenen BBB-Bindung und geschlossenen BBB-Bindung mit Darstellungen der dazugehörigen Orbital-Wechselwirkungen. c) Molekülstruktur des nido-Pentaborans und des arachno-Tetraborans, die sich vom Oktaeder ableiten.

nido-Strukturen leiten sich dagegen von Polyedern mit  $n+1$  Ecken ab, wobei eine Ecke des Polyeders unbesetzt bleibt. arachno-Strukturen leiten sich folglich von Polyedern mit  $n+2$  Ecken ab.<sup>[19]</sup> Zwei Beispiele von Boranen, deren Struktur sich vom Oktaeder ableiten, sind in Abbildung 1.1c dargestellt.

Ein wichtiger Aspekt der Borchemie ist die Knüpfung elektronenpräziser B–B-Bindungen. Die einfachste, denkbare Verbindung mit einer solchen 2-Elektronen-2-Zentren-Bindung ist das Diboran(4), das aber aufgrund seiner hohen Instabilität lediglich durch Photoionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte.<sup>[20]</sup> Theoretische Untersuchungen zeigen zwei mögliche Isomere mit  $C_{2v}$  oder  $D_{2d}$  Symmetrie, dargestellt in Abbildung 1.2, die sich energetisch je nach Methodik um nur wenige kJ/mol unterscheiden.<sup>[21, 22]</sup>

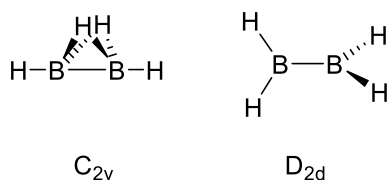


Abbildung 1.2. Molekülstrukturen von Diboran(4). Dargestellt sind die beiden energetisch günstigsten Isomere.

Die erste Synthese einer elektronenpräzisen B–B-Bindung erfolgte 1925 durch *Stock et al.*, wobei  $BCl_3$  im elektrischen Lichtbogen zu  $B_2Cl_4$  reduziert wurde.<sup>[23]</sup> Erst jedoch die skalierbare Synthese von *Brotherton et al.* 1960 ermöglichte einen Aufschwung der Chemie der Diboran(4)-Derivate. *Brotherton* koppelte unter Verwendung eines Reduktionsmittels, wie Natrium oder Kalium, zwei  $ClB(NMe_2)_2$ -Moleküle zum Tetrakis(dimethylamino)diboran(4)  $B_2(NMe_2)_4$ .<sup>[24]</sup> Durch die reduktive Kupplung von Halogenboranen konnten eine Reihe neuer Diboran(4)-Verbindungen hergestellt werden, bei denen es sich um Derivate des  $D_{2d}$ -symmetrischen Diborans(4) handelt.<sup>[25-29]</sup> Einige Beispiele sind in Abbildung 1.3 gezeigt. Der intrinsische Elektronenmangel der Diboran(4)-Verbindungen, der auf das Elektronensextett an den Boratomen zurückzuführen ist, macht  $\pi$ -Donor-Liganden notwendig, die in der Lage sind, Elektronendichte in die freien p-Orbitale der Boratome zu delokalisieren.<sup>[3]</sup>

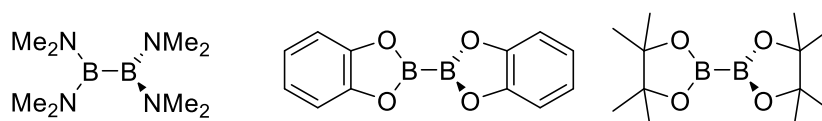
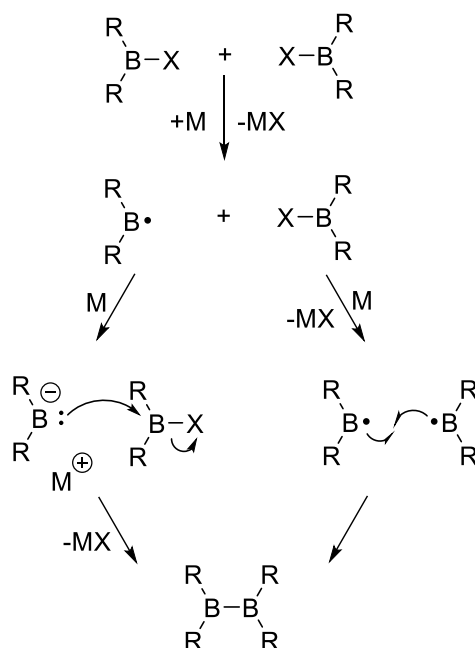


Abbildung 1.3. Strukturformeln von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4), Biscatecholodiboran(4) und Bispinacolatodiboran(4).

Der genaue Mechanismus der reduktiven Kupplung ist bis heute nicht vollständig geklärt. Denkbar sind zwei Reaktionspfade, die in Schema 1.1 dargestellt sind. Ersterer ist die Bildung eines Boryl-Anions durch zweifache Reduktion eines Halogenborans, gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Anions auf ein zweites Halogenboran. Ein anderer Reaktionspfad ist die Bildung von zwei Boryl-Radikalen, die dann zum Diboran(4) rekombinieren.<sup>[30]</sup>

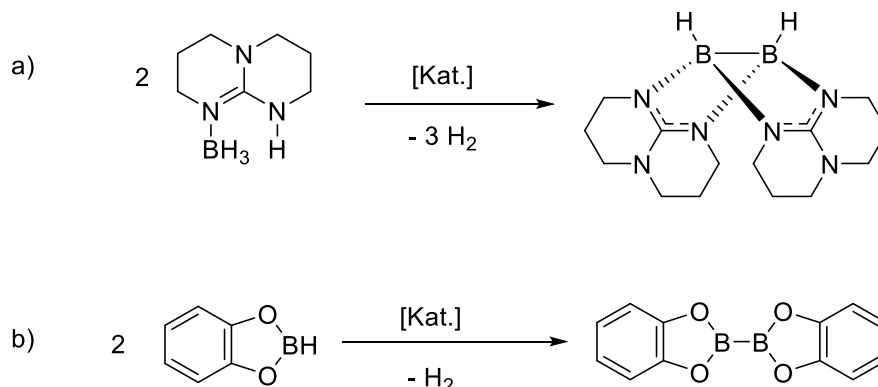


Schema 1.1. Schematische Darstellung zweier möglicher Reaktionspfade der reduktiven Kupplung von Halogenboranen zu Diboran(4)-Derivaten.<sup>[30]</sup>

Die reduktive Kupplung von Halogenboranen geht mit einigen Nachteilen einher. So führt die Bildung von reaktiven, radikalischen Intermediaten zu einer geringen Selektivität der Reaktionen, zumal die Anwendung dieser Synthesemethode auf Halogenborane mit großen oder  $\pi$ -donierenden Substituenten begrenzt ist.<sup>[30]</sup>

2007 gelang *Himmel et al.* die Bildung einer elektronenpräzisen B–B-Bindung durch Dehydrokupplung von zwei Monoboran-Base-Addukten.<sup>[31]</sup> Auf die Synthese und Chemie des dabei entstehenden Diboran(4)-Derivates  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  wird in Abschnitt 1.2.3 genauer eingegangen. 2011 konnten *Braunschweig et al.* die Synthese von Biscatecholodiboran(4) und Bispinacolatodiboran(4) durch katalytische Dehydrokupplung der entsprechenden Monoborane realisieren.<sup>[32]</sup> Schema 1.2 zeigt zwei Beispiele einer Dehydrokupplung. Einziges Abfallprodukt der gezeigten Reaktionen ist Wasserstoff, dessen Bildung und Entzug aus dem chemischen Gleichgewicht auch als Triebkraft der Reaktionen angesehen werden kann.

Mittlerweile sind Diboran(4)-Verbindungen als wichtige Reagenzien in der Synthesechemie etabliert.<sup>[2]</sup> Auf ihre Chemie soll in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden.



Schema 1.2. a) Dehydrokupplung von zwei Boran-hppH-Addukten zum Diboran(4)-Derivat [HB(hpp)]<sub>2</sub>. b) Dehydrokupplung von zwei Catecholboranen zum Biscatecholodiboran(4).

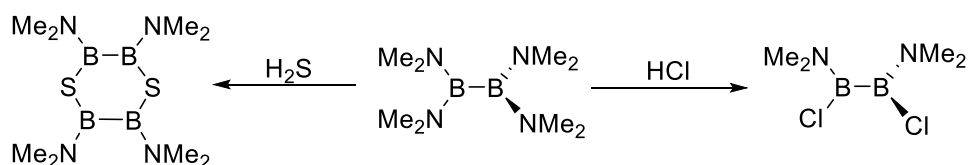
### 1.2.2 Chemie der Diboran(4)-Verbindungen

Borverbindungen mit sp<sup>2</sup>-hybridisierten Boratomen reagieren durch ihr unbesetztes p-Orbital naturgemäß elektrophil.<sup>[33]</sup> Lewis-Säuren vom Typ BX<sub>3</sub> finden daher beispielsweise Anwendung als Hydrid-, Halogenid- oder Alkyl-Abstraktionsmittel. Verbindungen wie B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> sind als Komponente frustrierter Lewis-Paare von großer Bedeutung und ermöglichen in Kombination mit einer sterisch anspruchsvollen Base die Aktivierung kleiner Moleküle.<sup>[34, 35]</sup> sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen können als doppelte Lewis-Säuren betrachtet werden. Die freien p-Orbitale an den Boratomen werden häufig durch π-donierende Substituenten teilweise besetzt oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten abgeschirmt, wie es beim Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> der Fall ist, das im Gegensatz zu weniger stabilisierten Diboranen wie B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> luftstabil, aber immer noch feuchtigkeitsempfindlich ist.<sup>[2]</sup>

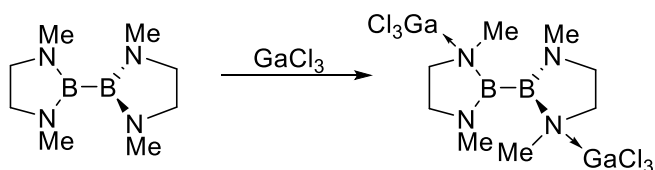
Ausgehend von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> werden weitere Diboran(4)-Derivate durch Substitutionsreaktionen erhalten.<sup>[36]</sup> Dabei wird meist das Amin durch Protonierung vom Diboran abgespalten. So wird beispielsweise durch Umsatz von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit 4 Äquivalenten HCl das zweifach Chlor-substituierte Diboran erhalten. Das Amin wird als Dimethylammonium-Ion abgespalten.<sup>[29]</sup> Ein interessantes Beispiel für solche Substitutionsreaktionen ist die Reaktion von B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>S, wobei ein sechs-gliedriger Cyclus entsteht.<sup>[26]</sup> Neben Reaktionen mit Brønsted-Säuren zeigen Tetraamino-Diboran(4)-Verbindungen auch Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren.

Dabei bindet die Lewis-Säure an den Amin-Stickstoff, wobei Mono- als auch Diaddukte beobachtet werden konnten. Ein Überblick über die Reaktivitäten der Tetraamino-Diborane(4) ist in Schema 1.3 gegeben.<sup>[25-29, 37]</sup>

a)



b)



Schema 1.3. a) Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) mit den Brønsted-Säuren HCl und  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>[26, 29]</sup> b) Reaktion eines Tetramino-Diborans(4) mit der Lewis-Säure  $\text{GaCl}_3$ .<sup>[37]</sup>

Von besonderer Bedeutung für die Chemie der Diboran(4)-Verbindungen sind Tetraalkoxy-Diborane. Prominenteste Vertreter dieser Stoffklasse sind das Biscatecholato- und das Bispinakolato-Diboran(4). Neben der bereits in Abschnitt 1.2.1 vorgestellten Dehydrokupplung von catBH oder pinBH können weitere Synthesemethoden zur Herstellung dieser Verbindungen genutzt werden, wie die reduktive Kupplung der entsprechenden Halogenborane catBX und pinBX oder Substitution der Aminogruppen im  $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$  mit den entsprechenden Alkoholaten.<sup>[28, 36]</sup> Die Tetraalkoxydiborane reagieren mit neutralen Basen wie 4-Picolin oder DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) als zweifache Lewis-Säure zum doppelten Säure-Base-Addukt. Dabei kann abhängig von den Reaktionsbedingungen eine Isomerisierung des Diborans vom 1,1-Dialkoxy-Derivat zum 1,2-Dialkoxy-Derivat beobachtet werden.

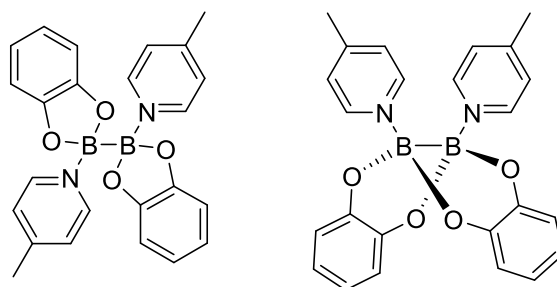


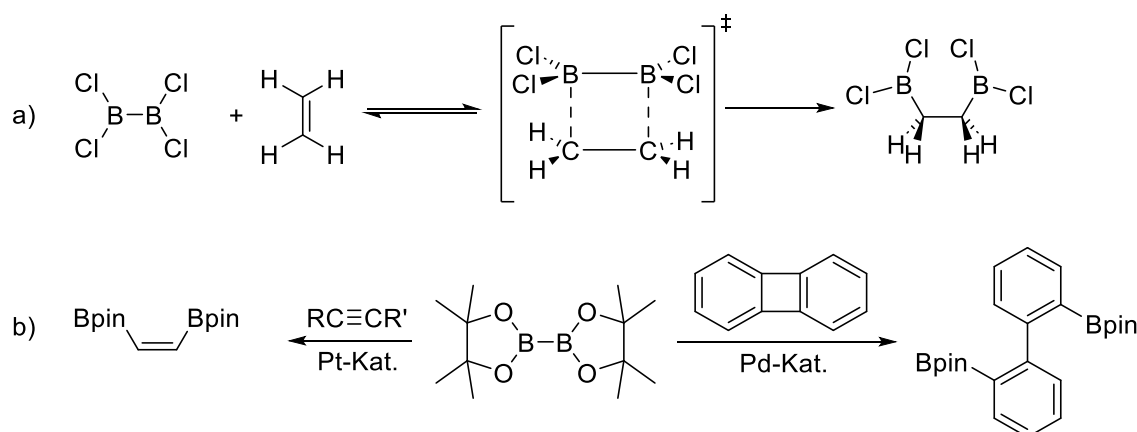
Abbildung 1.4. Molekülstruktur des 1,1-Catecholato-Isomers (links) und des 1,2-Catecholato-Isomers (rechts) des doppelten Säure-Base-Addukts von Biscatecholodiboran(4) mit 4-Picolin.<sup>[38]</sup>



Die beiden möglichen Produkte der Reaktion von zwei Äquivalenten 4-Picolin und Biscatecholodiboran(4) sind in Abbildung 1.4 gezeigt. Im 1,2-Isomer nehmen die Catecholate nun eine verbrückende Position zwischen den beiden Boratomen ein.<sup>[38]</sup>

$B_2(\text{cat})_2$ ,  $B_2(\text{pin})_2$  und andere Vertreter dieser Verbindungsklasse sind wichtige Reagenzien zur Bildung von Bor–Kohlenstoff-Bindungen, die wiederum äußerst wertvoll in der organischen Synthese sind. So lassen sich Organoborane leicht halogenieren oder zu Alkoholen oxidieren.<sup>[39, 40]</sup> Spätestens die Entwicklung der Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung, die zur Bildung von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Bindungen genutzt wird, machte Organoborane zu einem wertvollen Werkzeug der organischen Synthesechemie.<sup>[41, 42]</sup>

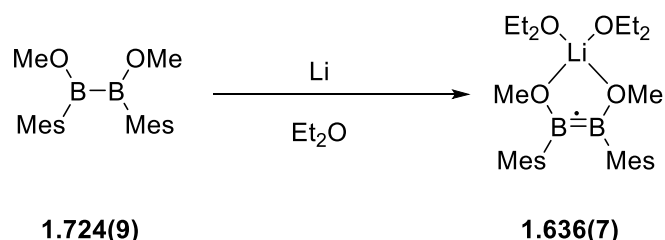
Bei Diborierungsreaktionen werden beide Boryl-Gruppen des Diborans auf das Substrat übertragen. Ein einfaches Beispiel ist die Diborierung von Ethen durch  $B_2Cl_4$ , das in Schema 1.4a dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um eine cis-Addition, weshalb ein zyklischer, 4-gliedriger Übergangszustand postuliert wurde, der dann zum cis-1,2-diborylierten Produkt führt.<sup>[43]</sup> Diborylierungen mit  $B_2Cl_4$  verlaufen aufgrund der hohen Lewis-Azidität bereits ohne Katalysator, führen aber zu sehr empfindlichen Produkten. Daher werden hierfür vor allem Verbindungen wie  $B_2(\text{cat})_2$  und  $B_2(\text{pin})_2$  genutzt, die eine geringere Lewis-Azidität aufweisen und daher meist auf einen Katalysator angewiesen sind.<sup>[2]</sup> So wurden 1,2- und 1,4-Diborierungen verschiedener Mehrfachbindungen, wie Alkenen,<sup>[44-46]</sup> Alkinen,<sup>[47]</sup> Dienen,<sup>[48]</sup> Allenen<sup>[49]</sup> und einigen weiteren Beispielen<sup>[50-53]</sup> entwickelt, als auch ringöffnende Diborierungen.<sup>[54]</sup> Zwei Beispiele hierfür sind in Schema 1.4b gezeigt.



Schema 1.4. a) Addition von  $B_2Cl_4$  an Ethen mit postuliertem 4-gliedrigem Übergangszustand, der zum Diborierungsprodukt führt. b) Übergangsmetall-katalysierte Diborierung eines Alkins und ringöffnende Diborierung eines Cyclobutan-Derivats.

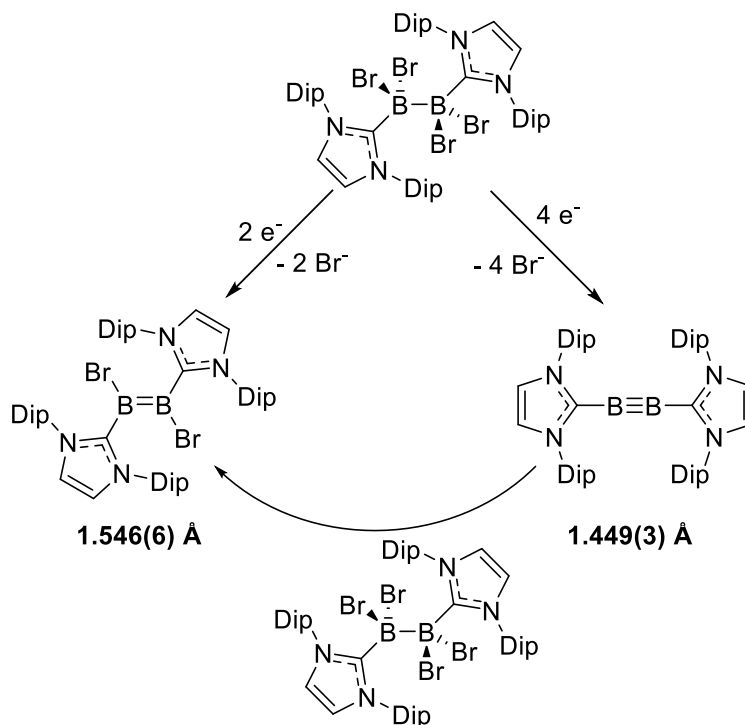
Neben Diborierungsreaktionen werden Diboran(4)-Verbindungen auch in Hydroborierungen von ungesättigten Verbindungen eingesetzt. Hierbei wird nur eine Boryl-Einheit auf das Substrat übertragen und die Reaktion meist durch Protonen gestoppt.<sup>[55]</sup>

Die unbesetzten p-Orbitale machen elektrophile Diboran(4)-Verbindungen zu möglichen Zielen von Reduktionen. Da die p-Orbitale im B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekül ein unbesetztes, bindendes Molekülorbital darstellen, würde die Reduktion eines Diborans(4) die Bindungsordnung der Bor–Bor-Bindung erhöhen, was zunächst durch die Darstellung einer radikalischen Verbindung durch Ein-Elektronen-Reduktion durch Lithium gezeigt werden konnte.<sup>[30]</sup> Der B–B-Bindungsabstand nahm im Zuge der Reduktion leicht ab, was auf eine höhere Bindungsordnung der B–B-Bindung hinweist.<sup>[56]</sup> Die Reaktion mit B–B-Abständen vor und nach der Reduktion ist in Schema 1.5 dargestellt.



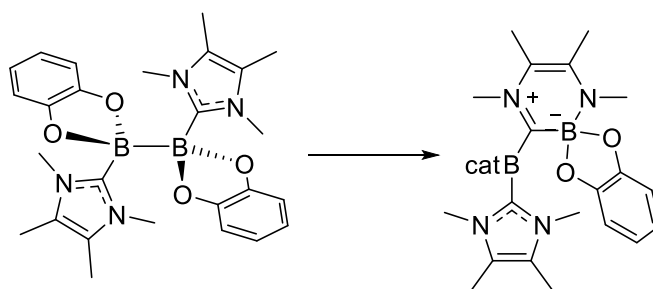
Schema 1.5. Ein-Elektronen-Reduktion von [(MeO)MesB]<sub>2</sub> mit Lithium in Diethylether und B–B-Abstände im Festkörper von Edukt und Produkt der Reaktion.

2012 gelang *Braunschweig et al.* die Stabilisierung von Tetrabromdiboran(4) durch N-heterozyklische Carbene (NHC).<sup>[57]</sup> Dieses nun sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-hybridisierte Diboran konnte mit Natriumnaphtalid sowohl zweifach als auch vierfach reduziert werden. Unter Abspaltung der Bromid-Substituenten konnte so eine B–B-Doppel- (ein Boren) und eine B–B-Dreifachbindung (ein Borin) gebildet werden. Die Reaktion und wichtige Bindungslängen sind in Schema 1.6 gezeigt. Das Borin hat mit 1.449 Å eine sehr kurze B–B-Bindung und zeigt nur eine geringe trans-bent Struktur, anders als bei Aluminium- und Gallium-Dreifachbindungen, bei denen die trans-bent-Struktur den Dreifachbindungscharakter verringert und einen diradikalischen Charakter nahelegt.<sup>[57-59]</sup> Das gebildete Borin kann mit einem weiteren Äquivalent des zweifach NHC-stabilisierten Diborans eine Komproportionierung eingehen, was zur Bildung des Borens führt.<sup>[57]</sup>



Schema 1.6. Reduktion des zweifach NHC-stabilisierten Tetrabromdiborans zum Boren und Borin. Angegeben sind die B–B-Abstände des Borens und Borins im Festkörper.

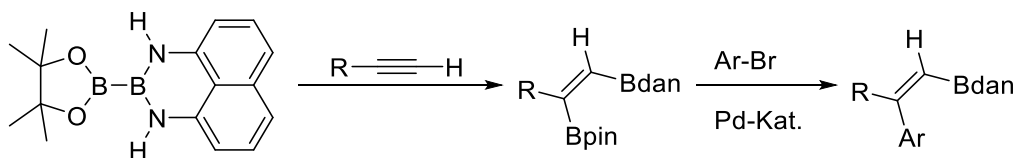
Bei Tetraalkoxy-Diboranen konnte nach zweifacher Anlagerung eines NHCs die Insertion einer Boryl-Einheit in den Fünfring des Carbens beobachtet werden, was zu einem zwitterionischen Sechsring führte (siehe Schema 1.7). Monoaddukte der Tetraalkoxy-Diborane mit einem NHC scheinen dagegen stabil zu sein. Die Anlagerung nur eines NHCs stellt somit eine Methode zur Synthese von Diboranen mit einem  $sp^2$ - und einem  $sp^3$ -hybridisierten Boratom dar.<sup>[60]</sup>



Schema 1.7. Ringerweiterungsreaktion beim doppelten  $B_2cat_2$ -NHC-Addukt.

$sp^2$ - $sp^2$ -Hybridisierte, unsymmetrisch substituierte Diboran(4)-Derivate zeigen durch die Polarisation der Bor–Bor-Bindung interessante Reaktivitäten.<sup>[61-63]</sup> Beispielsweise reagiert das Diboran BpinBdan, das an einem Boratom ein Pinacolat und am anderen ein Naphthalin-1,8-diaminat trägt, in Diborylierungsreaktionen mit terminalen Alkinen regioselektiv. Die reaktivere Pinacolato-Borylgruppe wird hier auf das interne C-Atom übertragen und kann in

einer Kreuzkupplungsreaktion mit einer Arylgruppe ausgetauscht werden, während die endständige Borylgruppe danach anderweitig umgesetzt werden kann.<sup>[62]</sup> Die Diborylierung eines Alkins durch dieses unsymmetrisch substituierte Diboran und eine mögliche Folgereaktion sind in Schema 1.8 dargestellt.



Schema 1.8. Regioselektive Diborylierung eines terminalen Alkins mit einem unsymmetrischen Diboran(4) und anschließende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zu einem monoborylierten Produkt.

### 1.2.3 Chemie nukleophiler Diboran-Verbindungen

Nukleophile sind Moleküle oder Ionen, die ein positiv polarisiertes oder geladenes Atom unter Ausbildung einer chemischen Bindung angreifen können. Das bindende Elektronenpaar wird dabei vom Nukleophil zur Verfügung gestellt. Nukleophile besitzen daher ein besetztes Molekülorbital, das durch Wechselwirkung mit einem unbesetzten Orbital stabilisiert werden kann. Elektrophile, die vom Nukleophil angegriffen werden, besitzen ein energetisch tief liegendes LUMO, das somit ein Elektronenpaar aufnehmen kann.<sup>[64]</sup>

Aufgrund des intrinsischen Elektronenmangels der Borverbindungen stellen Bor-zentrierte Nukleophile eine Kuriosität dar. Ein bekanntes Beispiel eines nukleophilen Monoborans ist in Abbildung 1.5 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Bor-Lithium-Verbindung, die zu den N-heterozyklischen Carbenen isoelektronisch ist. Sterisch anspruchsvolle Arylgruppen verhindern die Dimerisierung der Boryl-Anionen. Die Nukleophilie des Boratoms in dieser Verbindung konnte durch Protonierung oder Methylierung durch eine  $\text{Me}^+$ -Quelle nachgewiesen werden.<sup>[65, 66]</sup> Zweifach anionische Diboran(4)-Verbindungen können als Dimere von Boryl-Anionen betrachtet werden. Zwei Beispiele sind in Abbildung 1.5 gezeigt. Sie können durch Reduktion der entsprechenden Diboran(4)-Verbindungen durch Lithium oder Magnesium erhalten werden.<sup>[67, 68]</sup> Die Bor-Bor-Bindungen in diesen Dikationen zeigen Doppelbindungscharakter, wobei theoretische Untersuchungen zeigen, dass die  $\pi$ -Bindung das HOMO darstellt. Das nächsttieferliegende Molekülorbital wird zu einem großen Teil von der B-B- $\sigma$ -Bindung repräsentiert. Bei Reaktionen mit Elektrophilen verhalten sich diese

Verbindungen wie zwei Boryl-Anionen, was sich beispielsweise an der Reaktion mit Halogenalkanen zeigt.

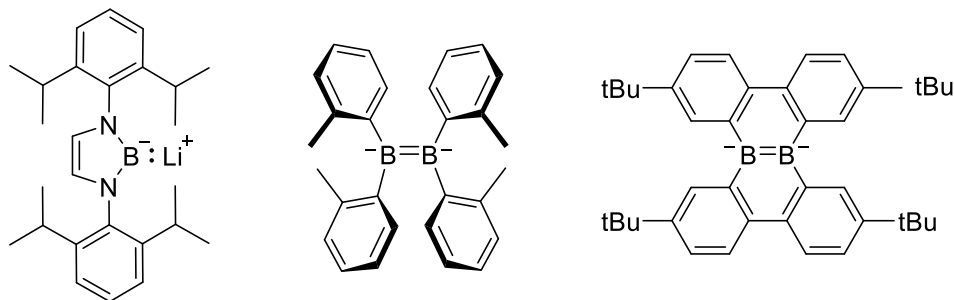
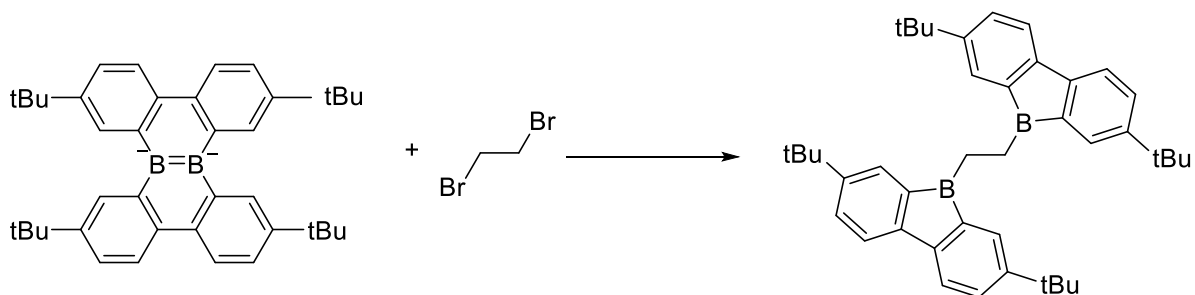


Abbildung 1.5. Beispiele nukleophiler Boran- und Diboran-Anionen: Lithium-Boryl-Verbindung (links), *o*-Tosyl-substituiertes Diboran(4)-Dianion (Mitte) und Diboran(4)-Dianion mit side-on gebundenen Biphenyl-Substituenten (rechts).<sup>[65, 67, 68]</sup>

So werden bei Reaktion des *o*-Tosyl-substituierten Diboran-Dikations mit DCM (Dichlormethan) beide Chloride durch Boryl-Anionen substituiert.<sup>[67]</sup> Ebenso reagiert das zweifach Biphenyl-substituierte Diboran-Dikation mit Elektrophilen. Hierbei muss allerdings eine Umlagerung der Biphenyl-Substituenten stattfinden, die im Dianion side-on an die B–B-Doppelbindung gebunden sind. Ein Beispiel dieser Reaktivität ist in Schema 1.9 gezeigt.<sup>[69]</sup>



Schema 1.9. Zweifache nukleophile Substitution an 1,2-Dibromethan durch das Biphenyl-substituierte Diboran(4)-Dikation.

Die Anlagerung einer neutralen oder anionischen Base an Diborane(4) führt zur Bildung von  $sp^3$ - $sp^2$ -hybridisierten Diboranen. Einige Beispiele hierfür sind in Abbildung 1.6a gezeigt. Die Änderung des Hybridisierungsgrades an einem Boratom führt in diesen Verbindungen zur Polarisierung der Bor–Bor-Bindung, was zu einem nukleophilen Charakter des  $sp^2$ -Boratoms führt. Solche unsymmetrisch-hybridisierten Diborane stellen daher Quellen für Boryl-Anionen ( $BR_2^-$ ) dar.<sup>[70]</sup>  $sp^3$ - $sp^3$ -Hybridisierte Diboran(4)-Verbindungen erhält man formal durch Anlagerung von zwei neutralen Basen an  $sp^2$ - $sp^2$ -Diborane, worauf bereits in Abschnitt 1.2.2

eingegangen wurde. Daneben wurden weitere Synthesemethoden für solche Diboran(4)-Derivate entwickelt. Beispiele für  $sp^3$ - $sp^3$ -Diboran(4)-Verbindungen sind in Abbildung 1.6b dargestellt.

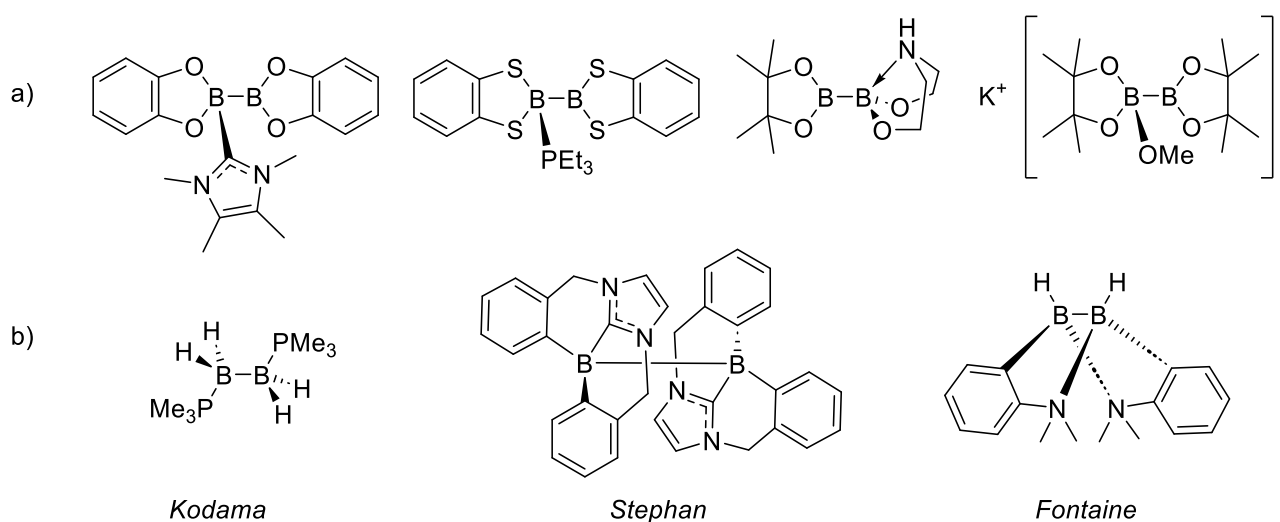
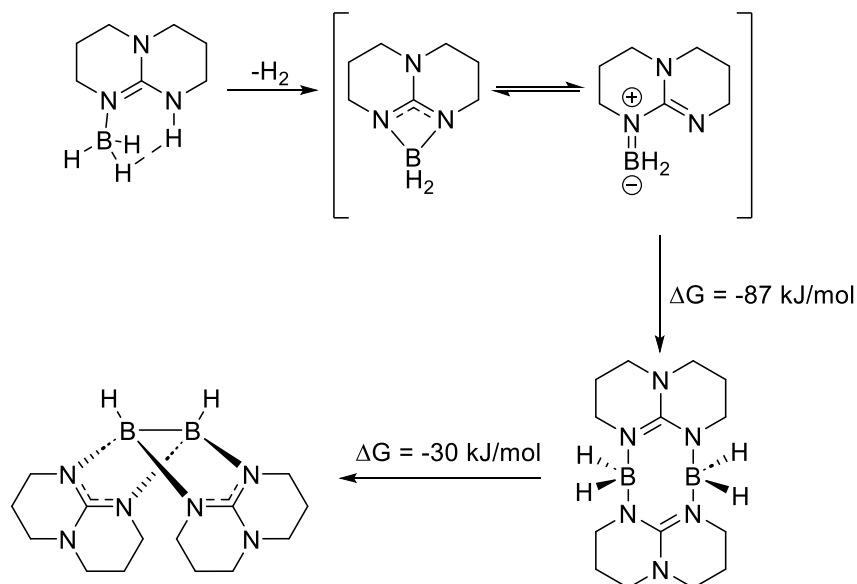


Abbildung 1.6. a) Strukturformeln verschiedener neutraler und anionischer Diboran-Verbindungen mit einem  $sp^3$ - und einem  $sp^2$ -hybridisiertem Boratom.<sup>[60, 70, 71]</sup> b) Strukturformeln verschiedener neutraler  $sp^3$ - $sp^3$ -hybridisierter Diboran(4)-Verbindungen.<sup>[72-74]</sup>

1980 untersuchte *Kodama* das doppelt Phosphan-stabilisierte Diboran(4), das er durch Behandlung von  $B_5H_9$  mit einem Überschuss  $PMe_3$  herstellte.<sup>[72]</sup> *Stephan et al.* gelang die Darstellung des doppelt Carben-stabilisierten Diborans (gezeigt in Abbildung 1.6b) durch Reduktion von Borenium-Ionen.<sup>[73]</sup> Das doppelt Amin-stabilisierte Diboran von *Fontaine et al.* (Abbildung 1.6b) konnte durch Dehydrokupplung ohne Katalysator hergestellt werden.<sup>[74]</sup> Durch das Fehlen der unbesetzten p-Orbitale in diesen Diboran(4)-Derivaten geht der elektrophile Charakter verloren. Vor allem die Chemie des doppelt Guanidinat-stabilisierten  $sp^3$ - $sp^3$ -hybridisierten Diborans  $[HB(hpp)]_2$  ist bisher ausführlich untersucht worden.<sup>[3, 4]</sup> Dieses in der Arbeitsgruppe *Himmel* entwickelte Diboran zeigt einen deutlichen nukleophilen Charakter und soll im Folgenden näher betrachtet werden.<sup>[3, 5]</sup>

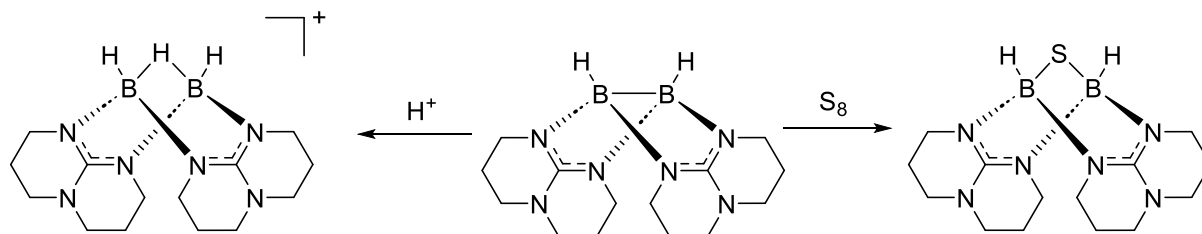
Die Synthese von  $[HB(hpp)]_2$  erfolgt durch Dehydrokupplung des hppH-Boran-Addukts, das durch Reaktion von Trimethylamin-Boran  $Me_3NBH_3$  mit hppH erhalten werden kann. Es erfolgt die Eliminierung von  $H_2$  aus dem hppH-BH<sub>3</sub>-Addukt, die durch intramolekulare HH-Wechselwirkungen des hydridischen, Bor-gebundenen Wasserstoffs mit dem protischen, N-gebundenen Wasserstoff begünstigt wird. Als Produkt dieser ersten  $H_2$ -Abspaltung wurden zwei Intermediate vorgeschlagen. Theoretischen Untersuchungen zufolge ist der viergliedrige

Ring, gezeigt in Schema 1.10, um wenige kJ/mol stabiler als das Dien-artige Intermediat. Es folgt die Dimerisierung dieser Intermediate zum Diboran(6)  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$ , gefolgt von einer weiteren Dehydrierung zum Diboran(4)-Derivat  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ . Der Mechanismus dieser Dehydrokupplung ist in Schema 1.10 skizziert.<sup>[31, 75]</sup> Zur Dehydrierung von  $[\text{H}_2\text{B}(\text{hpp})]_2$  werden Katalysatoren wie beispielsweise  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  benötigt.<sup>[76]</sup>



Schema 1.10. Dehydrogenierung des hppH-Boran-Addukts zum Diboran(4)  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ .

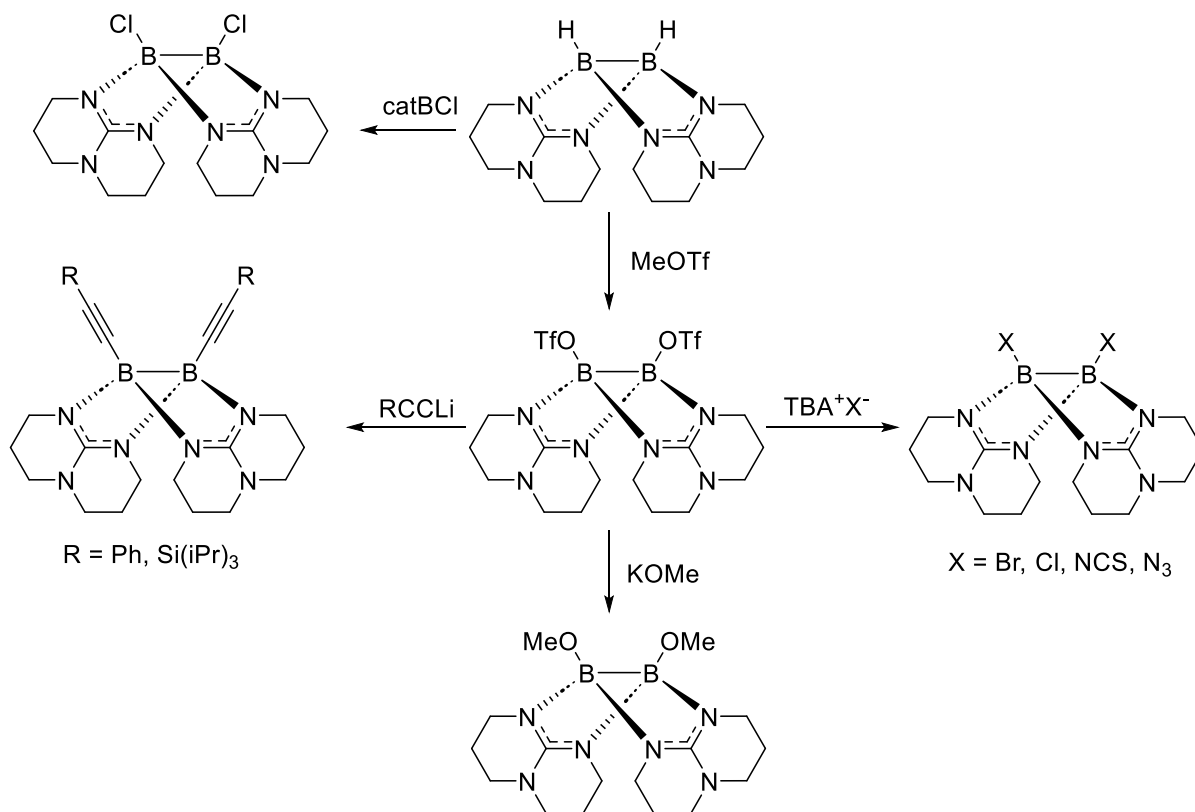
$[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ist ein besonders elektronenreiches Diboran. Das HOMO dieser Verbindung ist an der Bor–Bor-Bindung lokalisiert und liegt energetisch wesentlich höher als in  $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -hybridisierten Diboranen.<sup>[5]</sup> Die Nukleophilie der Bor–Bor-Bindung zeigt sich beispielsweise durch deren leichte Protonierung. Die B–B-Bindung wird dabei gespalten und das Proton bindet verbrückend zwischen den Boratomen.<sup>[77]</sup> Ein ähnliches Produkt erhält man bei der Reaktion des Diborans mit elementarem Schwefel.<sup>[78]</sup>



Schema 1.11. Protonierung der B–B-Bindung und oxidative Insertion von Schwefel in die B–B-Bindung von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ .

Durch Austausch der hydridischen Wasserstoffe durch andere Substituenten kann die Nukleophilie des hpp-verbrückten Diborans variiert werden.<sup>[5]</sup> Ein Überblick über

Funktionalisierungen ausgehend von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ist in Schema 1.12 gegeben. Durch Chlorcatecholboran oder Methyltriflat können die Hydride durch Chlorid bzw. Triflat ausgetauscht werden.<sup>[5, 79]</sup> Das Ditriflat-substituierte Diboran  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  ermöglichte dann die Synthese weiterer Derivate. Die Triflate stellen gute Abgangsgruppen dar und können bereits durch schwache Basen wie den Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen ausgetauscht werden. Durch Einsatz der in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Tetrabutylammonium-Salze von Bromid, Chlorid, Thiocyanat und Azid konnten die entsprechenden Diboran-Derivate isoliert und charakterisiert werden.<sup>[80]</sup> Daneben wurden auch das Methanolat-substituierte Diboran sowie verschiedene Acetylid-substituierte Diborane hergestellt. Das Dimethylamino-Derivat  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{hpp})]_2$  kann ausgehend von  $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$  durch Umsatz mit  $\text{hppH}$  und anschließender Deprotonierung des Dikations  $[(\text{NHMe}_2)_2\text{B}_2(\text{hpp})_2]^{2+}$  synthetisiert werden. Durch quantenchemische Methoden wurden verschiedene Indikatoren der Nukleophilie dieser Verbindungen untersucht, wie Protonenaffinität, HOMO-Energie und Ionisierungsenergie.<sup>[5]</sup>



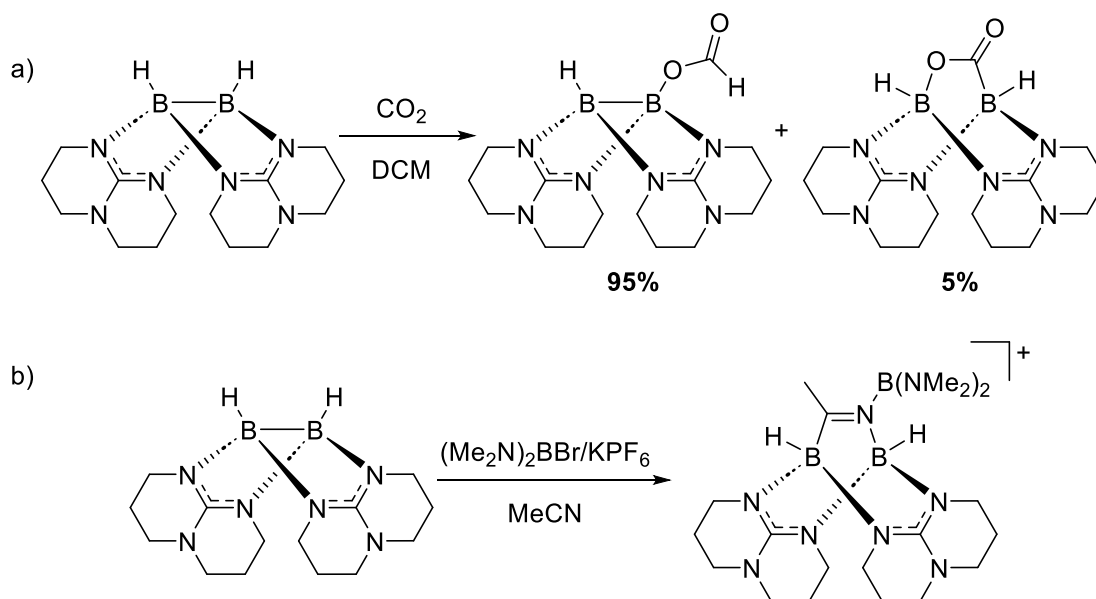
Schema 1.12. Überblick über die Funktionalisierungsmöglichkeiten des Diborans  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  zu neutralen Derivaten  $[\text{XB}(\text{hpp})]_2$ .



Die absoluten Protonenaffinitäten der untersuchten Verbindungen sind generell hoch und einige Verbindungen scheinen sogar stärkere Basen als Amine zu sein. Dementsprechend ist die Protonierung der B–B-Bindung in  $[(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{hpp})]_2$  gegenüber der des Amin-Stickstoffs thermodynamisch bevorzugt. Die niedrigste Protonenaffinität besitzt  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ , die höchste besitzt  $[(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{hpp})]_2$ . Die gleiche Tendenz zeigen die HOMO-Energien. In den meisten neutralen Verbindungen ist das HOMO zu einem großen Teil an der B–B-Bindung lokalisiert und prinzipiell energetisch hoch gelegen. Die Ionisierungsenergien sind dementsprechend klein, wobei  $[(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{hpp})]_2$ ,  $[(\text{MeO})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und  $[(n\text{Bu})\text{B}(\text{hpp})]_2$  die stärksten Elektronendonoren darstellen.<sup>[5]</sup> Nur im Azid-substituierten Diboran ist die B–B-Bindung nicht am HOMO beteiligt, sondern liegt ausschließlich an den Azid-Substituenten, wodurch die Verbindung  $[(\text{N}_3)\text{B}(\text{hpp})]_2$  eine besondere Chemie zeigt. So reagiert das Bor-gebundene Azid mit terminalen Alkinen in einer [3+2]-Cycloaddition zu 1,2,3-Triazolen.<sup>[81]</sup>

Der nukleophile Charakter der B–B-Bindung legt den Einsatz der Guanidinat-stabilisierten Diborane als Liganden nahe. Verschiedene Metallkomplexe wurden mit  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  hergestellt und untersucht, wobei das Diboran auf zwei Weisen an das Metallzentrum koordinieren kann. Zum einen kann es überwiegend über die negativ polarisierten Wasserstoffe an das Metall binden, wie es auch bei Metallkomplexen des doppelt  $\text{PMe}_3$ -stabilisierten Diborans  $[(\text{PMe}_3)\text{H}_2\text{B}]_2$  und ähnlichen Derivaten gefunden wurde.<sup>[82-84]</sup> Komplexe von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und Gruppe-6-Metallen zeigen diese Art der Bindung. Auf der anderen Seite wurden Rhodium- und Iridium-Komplexe mit  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  hergestellt, bei denen eine Aufweitung der B–B-Bindung festgestellt wurde, was auf einen Beitrag der B–B-Bindung zur Bindung an das Metallzentrum hinweist.<sup>[85, 86]</sup>

Das nukleophile Diboran  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  ermöglicht Reaktionen, die mit den in Abschnitt 1.2.2 vorgestellten Boranen nicht so einfach zugänglich sind, wie die Hydroborierung von  $\text{CO}_2$ , die in Schema 1.13a dargestellt ist.<sup>[87]</sup> Während elektrophile Diborane bei der Hydroborierung von  $\text{CO}_2$  oft auf Übergangsmetallkatalysatoren, zumindest aber auf Organokatalysatoren wie frustrierte Lewispaare angewiesen sind, läuft die Hydroborierung mit  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  komplett katalysatorfrei ab.<sup>[87-90]</sup>



Schema 1.13. a) Katalysatorfreie Hydroborierung von CO<sub>2</sub> durch [HB(hpp)]<sub>2</sub> in DCM.<sup>[87]</sup> b) (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BBr-Aktivierte Diborylierung von Acetonitril.<sup>[91]</sup>

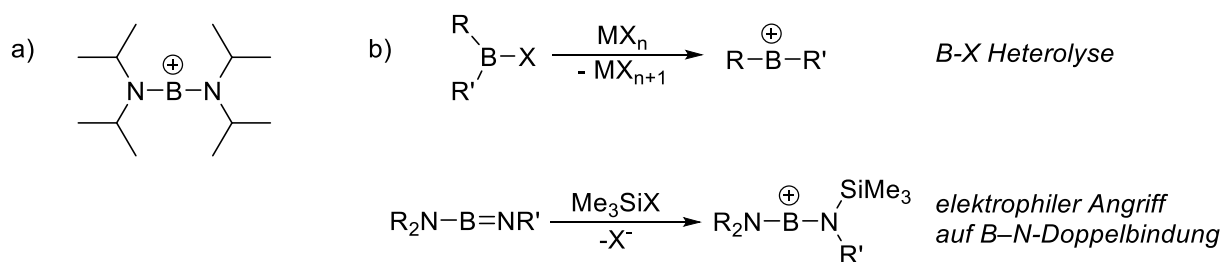
Die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit [HB(hpp)]<sub>2</sub> in DCM führt zu 95% zum Hydroborierungsprodukt und zu 5% zur tautomeren Form, dem Diborierungsprodukt, wobei die B–B-Bindung gespalten wird.<sup>[87]</sup> Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde zuvor bei der Umsetzung des Monoborans (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>BBr mit dem Guanidinat-verbrückten Diboran in Acetonitril beobachtet. Acetonitril wird durch das elektrophile Boran aktiviert und anschließend vom nukleophilen Diboran [HB(hpp)]<sub>2</sub> angegriffen, was wiederum zur Aufspaltung der B–B-Bindung führt. Die Diborierung von Acetonitril durch [HB(hpp)]<sub>2</sub> ist in Schema 1.13b gezeigt.<sup>[91]</sup> Die Hydroborierung von CO<sub>2</sub> kann auch in Acetonitril durchgeführt werden. Hier findet keine Diborierung als Nebenreaktion statt. Die Hydroborierung verläuft in Acetonitril schneller und es kommt zur Bildung des zweifach Formiat-substituierten Diborans als Produkt von zwei Hydroborierungsreaktionen.<sup>[87]</sup>

[HB(hpp)]<sub>2</sub> und dessen Derivate zeigen verschiedene Wege zu kationischen Di-, Tri- und Tetraborverbindungen.<sup>[4]</sup> Auf diese und weitere kationische Borane soll im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

#### 1.2.4 Synthese und Chemie kationischer Borverbindungen

Borkationen können in drei Klassen abhängig von ihrer Koordinationszahl unterteilt werden. In Boronium-Ionen ist das Boratom vierfach koordiniert, wobei zwei Substituenten neutrale

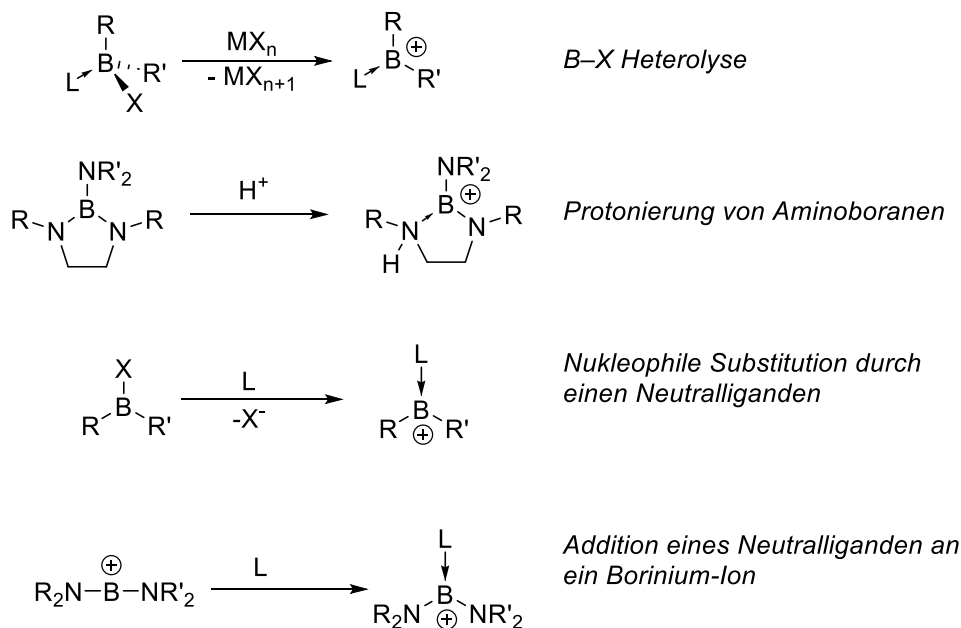
Donor-Liganden darstellen. Die Boratome besitzen eine voll besetzte Koordinationssphäre, was diese Verbindungen zu den stabilsten und daher häufigsten unter den Borkationen macht. Borenium-Ionen besitzen einen Donor-Liganden weniger und sind somit dreifach koordiniert. Borinium-Ionen besitzen keinen neutralen Donorliganden, sondern lediglich zwei  $\sigma$ -gebundene Substituenten, die jedoch häufig auch  $\pi$ -donierende Elektronenpaare besitzen zur Stabilisierung dieser hochreaktiven Verbindungen.<sup>[92]</sup> Während der erste Nachweis von Borinium-Ionen in der Gasphase massenspektrometrisch nach EI-Ionisierung (electron impact) von  $B_2H_6$  in Form von  $BH_2^+$  von *Dibeler* und *Mohler* 1948 geliefert wurde, konnte erst 1982 ein in der kondensierten Phase stabiles Borinium-Ion hergestellt werden.<sup>[93, 94]</sup> Es handelte sich um das Bis(di-*iso*-propylamido)borinium-Ion, das in Schema 1.14a dargestellt ist. Es kann durch Chlorid-Abstraktion aus  $(iPr_2N)_2BCl$  hergestellt werden.<sup>[94]</sup> Neben der heterolytischen Spaltung von Bor-Halogen-Bindungen, kann ein elektrophiler Angriff auf B-N-Doppelbindungen zur Synthese von Borinium-Ionen genutzt werden, beispielsweise durch Trimethylsilylhalogenide.<sup>[92, 95, 96]</sup> Die beiden Synthesestrategien für Borinium-Ionen sind in Schema 1.14b skizziert. Neben  $\pi$ -donierenden Substituenten sind ebenso sterisch anspruchsvolle Gruppen nötig, um Borinium-Ionen zu stabilisieren.<sup>[92]</sup>



Schema 1.14. a) Bis(di-*iso*-propylamido)borinium-Ion. b) Zwei übliche Strategien zur Synthese von Borinium-Ionen.

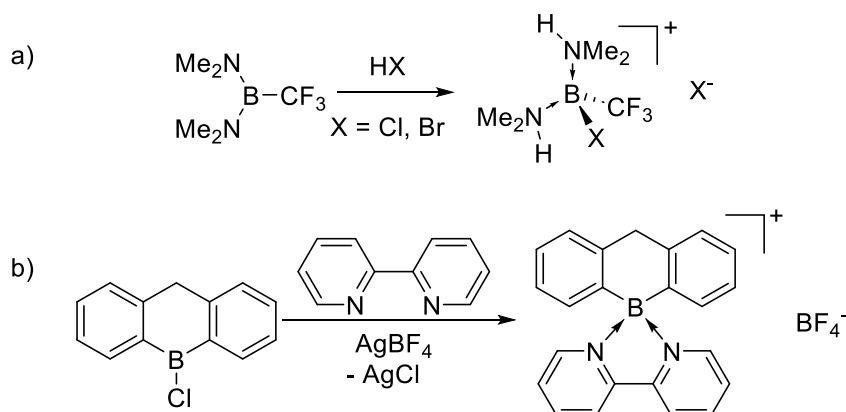
Auch die  $sp^2$ -hybridisierten Borenium-Ionen sind hochreaktive Spezies, die durch große  $\pi$ -Donorsubstituenten stabilisiert werden müssen. In frühen Vertretern dieser Verbindungsklasse war das Boratom in Fünfringen eingebunden, was eine lineare Geometrie unmöglich macht, so dass die elektronische Stabilisierung, wie sie in Borinium-Ionen vorhanden ist, nicht erreicht werden kann.<sup>[97, 98]</sup> Zur Synthese von Borenium-Ionen wurden verschiedene Strategien entwickelt. Analog zur Synthese von Borinium-Ionen können Borenium-Ionen durch heterolytische Abspaltung eines Substituenten von einem  $sp^3$ -hybridisierten Boran erzeugt werden.<sup>[99]</sup> Andere Methoden sind die Protonierung von Amino-substituierten Boranen oder nukleophile Substitution eines X-Typ-Liganden an Boranen durch eine neutrale Base.<sup>[100, 101]</sup> Ebenso ist die Addition einer neutralen Base an ein

Borinium-Ion möglich.<sup>[102]</sup> Eine Übersicht der vorgestellten Synthesemethoden für Borenium-Salze ist in Schema 1.15 gegeben.



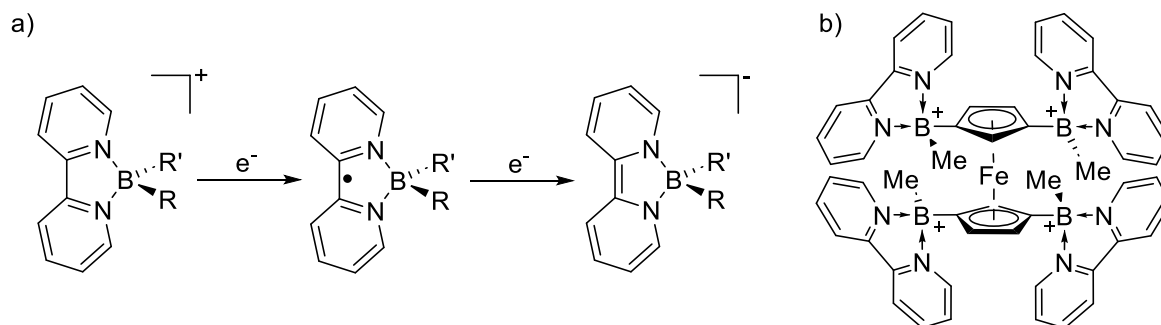
Schema 1.15. Auswahl geläufiger Synthesemethoden von Borenium-Ionen.

Die größte Gruppe der Borkationen sind die Boronium-Ionen. Sie können ausgehend von Diaminoboranen durch Protonierung von zwei Aminogruppen bei gleichzeitiger Anlagerung eines Gegenions hergestellt werden (Schema 1.16a).<sup>[103]</sup> Eine andere Möglichkeit ist die Substitution einer Abgangsgruppe an Monoboranen durch einen chelatisierenden Neutralliganden.<sup>[104-106]</sup> Ein Beispiel ist in Schema 1.16b gezeigt. Auch Synthesen durch Substitution von anionischen Liganden an  $sp^3$ -hybridisierten Boranen sind bekannt.<sup>[107]</sup>



Schema 1.16. a) Synthese eines Boronium-Salzes durch zweifache Protonierung eines Diaminoborans.<sup>[103]</sup> b) Synthese eines Boronium-Salzes durch Substitution eines Chlorids an einem Monoboran durch den chelatisierenden Liganden 2,2'-Bipyridin.<sup>[104]</sup>

Die Chemie der Borokationen ist erwartungsgemäß geprägt durch eine starke Lewis-Azidität. Dadurch wurden Bor-Kationen in Hinsicht auf ihre Anwendung als Lewis-Katalysatoren für Polymerisierungsreaktionen, beispielsweise von Propylenoxid, untersucht.<sup>[108]</sup> Allerdings zeigen einige kationische Borverbindungen ebenso interessante Redox-Eigenschaften. 2,2'-Bipyridin-stabilisierte Boronium-Ionen, wie die in Schema 1.16b gezeigte Verbindung, können schrittweise über eine radikalische, neutrale Verbindung zum anionischen Borat reduziert werden, was in Schema 1.17a skizziert ist.<sup>[104, 106]</sup>



Schema 1.17. a) Schematische Darstellung der schrittweisen Reduktion eines 2,2'- Bipyridin-substituierten Boronium-Kations. b) Tetrakationisches Ferrocenyl-2,2'-bipyridin-basiertes Tetraboronium-Kation

*Wagner et al.* kombinierten solche 2,2'-Bipyridin-basierten Boronium-Ionen mit ebenfalls redoxaktiven Ferrocen-Einheiten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist in Schema 1.17b gegeben. Kationische Verbindungen basierend auf einem Ferrocen-Molekül, das kovalent an ein, zwei oder vier Boronium-Einheiten gebunden ist, wurden synthetisiert und auf ihre Redox Eigenschaften untersucht. Ebenso wurde das 2,2'-Bipyridin mit anderen bidentaten Stickstoff-Liganden, wie 2,2'-Bipyrimidin oder 1,10-Phenantrolin, ausgetauscht. Bei den Salzen dieser Kationen handelt es sich um farbige Verbindungen, was auf einen Charge-Transfer von den Ferrocen-Einheiten auf die Boronium-Einheiten zurückzuführen ist. Unabhängig von der Anzahl der Boronium-Einheiten zeigen diese Verbindungen drei reversible Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm, die der Ein-Elektronen-Oxidation der Ferrocen-Einheit entsprechen, sowie zwei Ein-Elektronen-Reduktionen der Boronium-Einheiten. Die Anzahl der bei diesen Reduktionen übertragenen Elektronen spiegelt die Zahl der an das Ferrocen gebundenen Boronium-Einheiten wider. Jede Boronium-Einheit fungiert somit als eigenständiges Redoxzentrum mit gleichem Redoxpotential.<sup>[106]</sup>

Neben den kationischen Monoboranen wurde auch von Diborenium- und Diboronium-Kationen berichtet.<sup>[4, 109-113]</sup> In Diborenium-Ionen sind beide Boratome  $sp^2$ -hybridisiert,



Diborane  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  und wurde ausgehend von  $\text{BCl}_2(\text{NMe}_2)_2$  durch Umsatz mit  $\text{hppH}$  erhalten.<sup>[114]</sup> Später konnten auch die verwandten Monokationen  $[(\text{Cl})(\text{NHMe}_2)\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  und  $[(\text{NMe}_2)(\text{NHMe}_2)\text{B}_2(\text{hpp})_2]^+$  untersucht werden.<sup>[115]</sup> Die B–NHMe<sub>2</sub>-Bindung ist in diesen Verbindungen relativ schwach und thermogravimetrische sowie theoretische Untersuchungen legen nahe, dass die Abspaltung von NHMe<sub>2</sub> von den Boratomen möglich ist. Die Erzeugung der  $\text{hpp}$ -stabilisierten Diborenum-Spezies  $[\text{B}(\text{hpp})]_2^{2+}$  gelang allerdings zu diesem Zeitpunkt nicht.<sup>[114, 115]</sup>

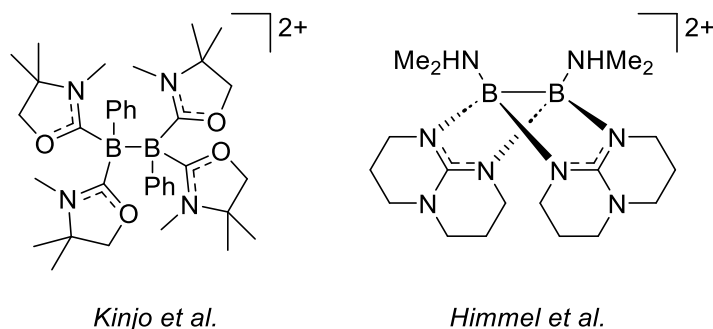
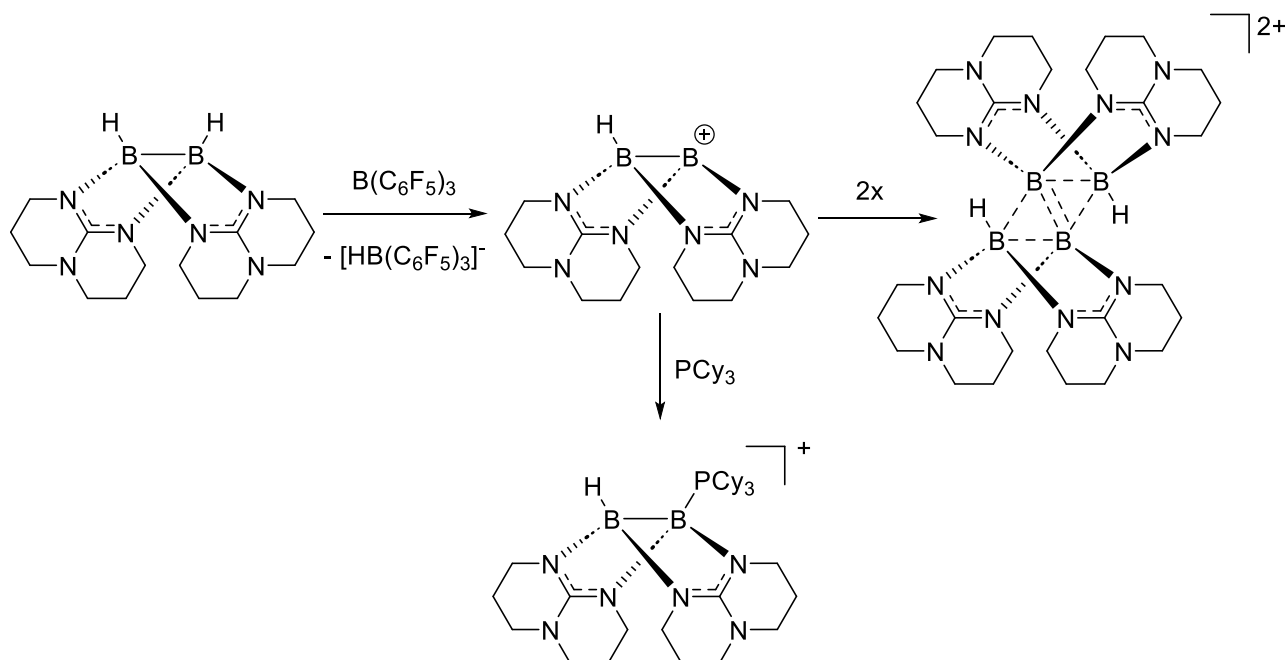


Abbildung 1.8. Ausgewählte Beispiele dikationischer,  $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -hybridisierter Diboran-Verbindungen.

Die Fähigkeit der bizyklischen Guanidinat-Liganden in den Derivaten von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , positive Ladung in das Ligandensystem zu delokalisieren, macht diese Verbindungen besonders nukleophil und ermöglicht die Synthese von elektronenarmen B<sub>3</sub>- und B<sub>4</sub>-Ringen.<sup>[79, 116-120]</sup> Positiv geladene B<sub>3</sub>-Ringe mit  $\text{hpp}$ -Substituenten werden ausgehend von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch Einsatz von elektrophilen Monoborane synthetisiert. Die Bildung solcher B<sub>3</sub>-Spezies kann formal als Insertion eines  $\text{BR}_2^+$ -Fragments in die B–B-Bindung angesehen werden, wobei sich eine geschlossene 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung bildet.<sup>[79, 116]</sup> Elektronendefizitäre B<sub>4</sub>-Ringe, stabilisiert durch  $\text{hpp}$ -Liganden, werden durch Abstraktion von am Bor gebundenen Substituenten hergestellt.<sup>[117-120]</sup> 2013 gelang *Himmel et al.* die Synthese eines Tetrabor-Dikations durch Abstraktion eines Hydrids von  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  durch Tris(pentafluorophenyl)boran. Das dabei entstehende Monokation dimerisiert zum Tetrabor-Dikation (siehe Schema 1.18).<sup>[117]</sup> Das Monokation kann durch Einsatz einer sterisch anspruchsvollen Phosphan-Base (in Kombination mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ergibt sich ein frustriertes Lewispaar) als Phosphonium-Ion abgefangen und indirekt nachgewiesen werden.<sup>[121]</sup> Die Bindungsverhältnisse zwischen den Boratomen im Tetrabor-Dikation können als zwei 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen, die sich eine Seite (die kurze Diagonale im B<sub>4</sub>-Kern) teilen, beschrieben werden.<sup>[117]</sup>

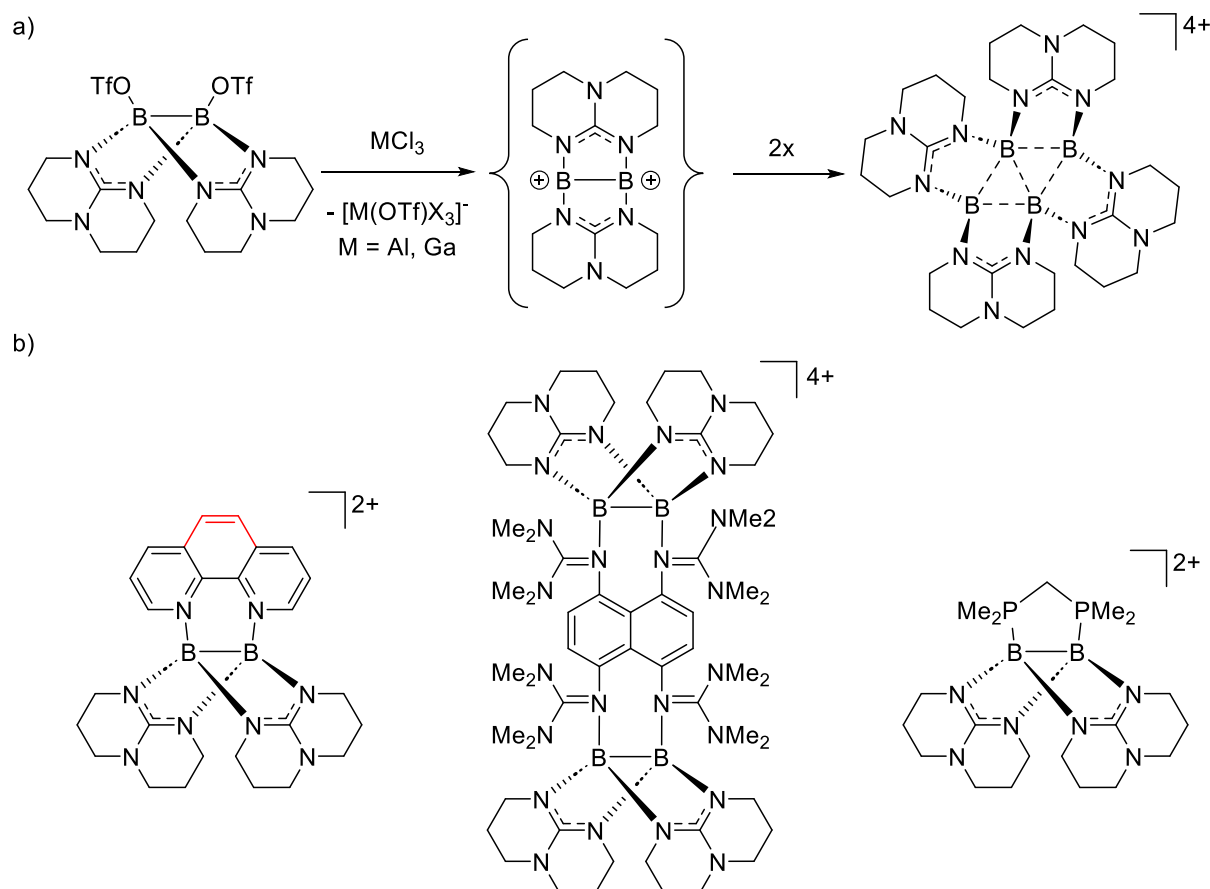


Schema 1.18. Bildung des Guanidinat-stabilisierten Tetrabor-Dikations durch einfache Hydrid-Abstraktion aus  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  und anschließender Dimerisierung des Monokations. Das Monokation kann durch Einsatz des frustrierten Lewis-Paares  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{PCy}_3$  als Phosphonium-Kation abgefangen werden.

Um beide Hydride von  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  abzuspalten wurde das stärkere Hydrid-Abstraktionsmittel  $[(\text{acridine})\text{BCl}_2]^+$  verwendet.<sup>[119, 122]</sup> Produkt der Reaktion war ein Tetrabor-Trikation, also das einfach reduzierte Dimerisierungsprodukt des gewünschten Dikations  $[\text{B}(\text{hpp})_2]^{2+}$ . Hierbei findet allerdings eine Umlagerung der hpp-Liganden statt. Als mögliches Reduktionsmittel kommt das elektronenreiche Edukt  $[\text{HB}(\text{hpp})_2]$  in Frage.<sup>[119]</sup> Das eigentliche Dimerisierungsprodukt von  $[\text{B}(\text{hpp})_2]^{2+}$  wurde erst durch die Abstraktion der zwei Triflat-Substituenten aus  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})_2]$  durch die Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  erhalten. Abstraktion der Chloride von  $[\text{ClB}(\text{hpp})_2]$  durch die selben Lewis-Säuren führt dagegen wieder zur reduzierten trikationischen Verbindung. Die Bildung des Tetrakations aus  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})_2]$  ist in Schema 1.19a skizziert. Das Triflat-substituierte Diboran  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})_2]$  dient als stabiler Ersatz für das Diborenium-Ion  $[\text{B}(\text{hpp})_2]^{2+}$ . Die Verdrängung der Triflate durch anionische Basen wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 vorgestellt. Die Triflate lassen sich allerdings auch mit neutralen Basen ohne Zusatz einer Lewis-Säure als OTf-Abstraktionsmittel substituieren, was zu dikationischen Diboronium-Ionen führt. Als erstes Beispiel sei hier das Produkt der Triflat-Substitution mit 2,2'-Bipyridin genannt.<sup>[120]</sup> Viele weitere Diboran-Dikationen wurden durch Substitutionen mit ähnlichen Pyridin-Derivaten sowie mit guanidinofunktionalisierten



Aromaten oder Bisphosphanen erhalten. Einige Beispiele für Diboran-Dikationen mit hpp-Substituenten sind in Schema 1.19b gezeigt.<sup>[6, 8, 120]</sup>

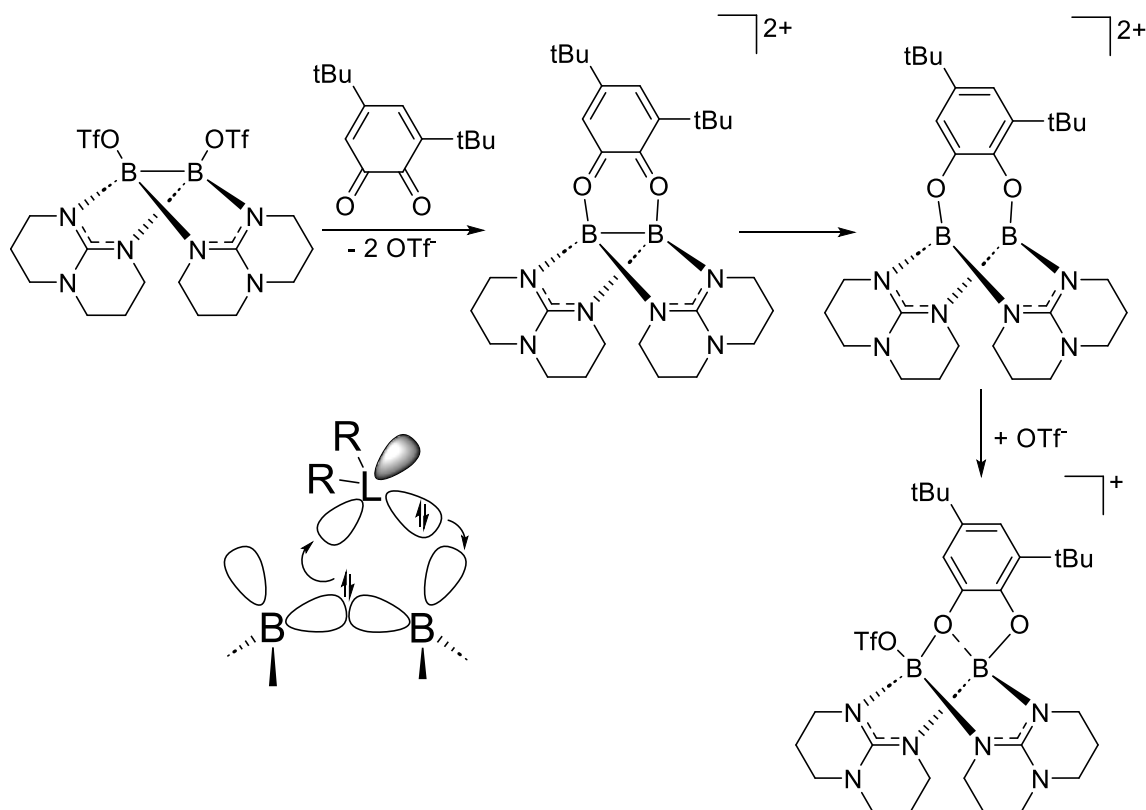


Schema 1.19. a) Bildung des Guanidinat-stabilisierten Tetrabor-Tetrakations durch zweifache Triflat-Abstraktion aus  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und anschließender Dimerisierung des Diboran-Dikations. b) Dikationische hpp-substituierte Diboran-Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin-Derivaten (2,2'-Bipyridin oder Phenanthrolin), dem guanidinofunktionalisierten Aromat ttmgn und Bis(dimethylphosphino)methan.

Durch den Einsatz von zweizähligen Liganden, mit nicht-chelatisierenden Donoratomen, wie 4,4'-Bipyridin oder Pyrazin, konnten interessante makrozyklische Verbindungen erhalten werden, auf die in Abschnitt 1.3.3 eingegangen werden soll.<sup>[8]</sup>

Wie bereits gezeigt wurde, können die Diborane vom Typ  $[\text{XB}(\text{hpp})]_2$  durch ihren Elektronenreichtum als Elektronen-Donoren dienen. Gleichzeitig stellt  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  ein Ersatz für das Diborenum-Ion  $[\text{B}(\text{hpp})]_2^{2+}$  dar. Diese Kombination aus Lewis-Akzeptor und Elektronen-Donor wird vor allem mit katalytisch aktiven Übergangsmetallen assoziiert und verspricht daher eine vielseitige Chemie. Gezeigt wurde diese duale Reaktivität durch die

Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit 1,2-Benzochinon-Derivaten. Schema 1.20 zeigt diese Reaktivität am Beispiel des 3,5-Bis-*tert*-butyl-1,2-benzochinons.



Schema 1.20. Schematische Darstellung der Reaktion von 3,5-Bis-*tert*-butyl-1,2-benzochinon mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ . Die Skizze unten links verdeutlicht den  $\pi$ -Donor- $\sigma$ -Akzeptor-Charakter der hpp-substituierten Diboran-Dikationen und deren Reaktivität gegenüber  $\pi$ -Akzeptor-Liganden.

Zunächst wird die Bildung eines Dikations durch Substitution der Triflate durch das Benzochinon-Derivat postuliert. Benzochinone sind starke  $\pi$ -Elektronen-Akzeptoren und werden durch die B–B-Bindung zu den entsprechenden Catecholen reduziert. Nach Anlagerung eines Triflat-Gegenions und Umlagerung des Catechol-Liganden wird ein monokationisches Produkt erhalten. Die B–B-Bindung wird gespalten, was sich in einer deutlichen Aufweitung des B–B-Abstandes in den Produkten zeigt.<sup>[6, 123]</sup>

## 1.3 Makrozyklische Verbindungen

### 1.3.1 Neutrale makrozyklische Verbindungen

Unter Makrozyklen versteht man chemische Verbindungen, die eine große, ringförmige Molekülstruktur besitzen. Eine genaue Definition über die Größe des Ringes, die einen Makrozyklus ausmacht, existiert nicht. Dieser Abschnitt soll einen kurzen Einblick in die Fülle makrozyklischer Verbindungen geben. Nachfolgend soll auf kationische, Viologen-basierte Cyclophane genauer eingegangen werden.

Zu den ersten makrozyklischen Verbindungen, die Gegenstand der Forschung wurden, gehören die Cyclodextrine, zyklische Oligosaccharide aus  $\alpha$ -1,4-verknüpften Glucose-Molekülen.<sup>[124, 125]</sup> Sie sind löslich in polaren Lösungsmitteln, während sie eine hydrophobe Kavität besitzen und damit als Wirt für kleinere, unpolare, organische Verbindungen dienen können.<sup>[126]</sup> Besonders die erst in den 1960er Jahren entdeckten Kronenether, die als Oligomere von Oxiran betrachtet werden können, sind für ihre Wirt-Gast-Chemie bekannt.<sup>[127]</sup> Sie sind löslich in unpolaren Lösungsmitteln und besitzen eine polare Kavität, wodurch sie in der Lage sind, polare Teilchen, beispielsweise Alkali- und Erdalkali-Ionen, zu binden.<sup>[128]</sup> Kronenether gehören zu den wichtigsten Bausteinen supramolekularer Strukturen und sind häufige Bestandteile von Catenanen und Rotaxanen.<sup>[129-131]</sup> Eine besondere Klasse makrozyklischer Verbindungen stellen die Cyclophane dar, Makrozyklen, die mindestens eine aromatische Einheit innerhalb des Rings besitzen. Beispiele für neutrale Cyclophane sind die Calixarene<sup>[132, 133]</sup>, Resorcinarene<sup>[132, 134]</sup> und Pillararene<sup>[135]</sup> (über  $\text{CH}_2$ -Einheiten verbundene Phenole und Dihydroxybenzole) oder Diimid-basierte Verbindungen.<sup>[136]</sup> Abbildung 1.9 skizziert einige Beispiele makrozyklischer Verbindungen. Eine Herausforderung bei der Synthese von Makrozyklen ist die Kontrolle der Ringgröße, also der Zahl an monomeren Bausteinen, die sich zum Oligomer, dem Makrozyklus, zusammensetzen. Eine wichtige Strategie zur Synthese von Makrozyklen ist daher die Templat-Synthese, bei der ein potentiell Gast-Teilchen des gewünschten Makrozyklus als „Templat“ eingesetzt wird. An das Templat lagern sich die Bausteine des Makrozyklus an und knüpfen dann chemische Bindungen untereinander. Je nach Größe des Templat-Teilchens kann die Bildung bestimmter Ringgrößen begünstigt werden.<sup>[137]</sup>

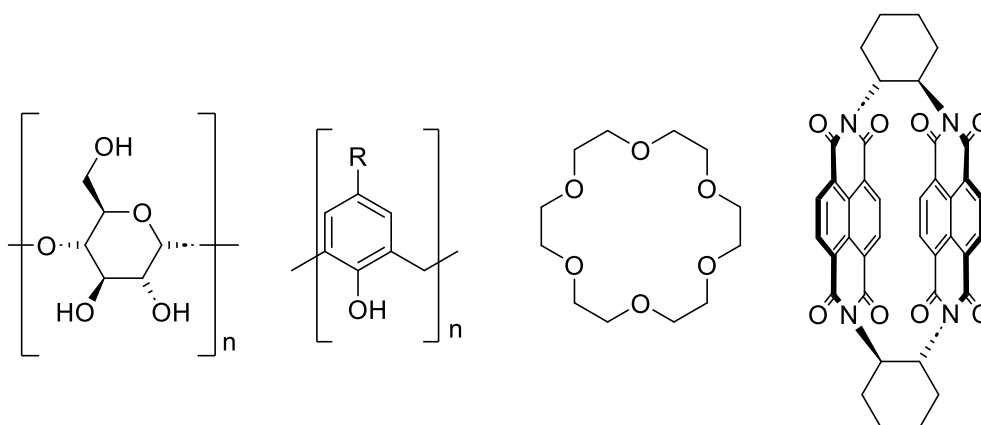


Abbildung 1.9. Links: Grundstruktur der Cyclodextrine und der Calixarene. Rechts: Strukturformeln des Kronenethers [18]-Krone-6 und eines chiralen Diimid-basierten Cyclophans.

### 1.3.2 Kationische Viologen-Cyclophane

Viologene sind  $N,N'$ -alkylierte 4,4'-Bipyridinium-Ionen.<sup>[138]</sup> Bekanntester Vertreter dieser Verbindungsklasse ist  $N,N'$ -Dimethylbipyridiniumchlorid, das unter dem Namen Paraquat bekannt ist und als Herbizid eingesetzt wird. Die herbizide Wirkung dieses Methylviologens beruht auf der leichten Bildung von Radikalen durch Ein-Elektronen-Reduktion.<sup>[139]</sup> Durch den Einbau dieser redoxaktiven Viologen-Einheiten in makrozyklische Verbindungen wurde eine vielseitige neue Verbindungsklasse geschaffen.<sup>[140, 141]</sup> Berühmtestes Beispiel dieser Viologen-Cyclophane ist das Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) ( $CBPQT^{4+}$ ), das durch seine Redoxeigenschaften und die Fähigkeit zu  $\pi$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit elektronenreichen Substraten für die Forschung von Interesse ist.  $CBPQT^{4+}$  besteht aus zwei 4,4'-Bipyridin-Molekülen, die über *para*-Xylylen-Einheiten verbrückt sind.<sup>[142, 143]</sup> Es ist neben dem einfachen Methylviologen in Abbildung 1.10 dargestellt.

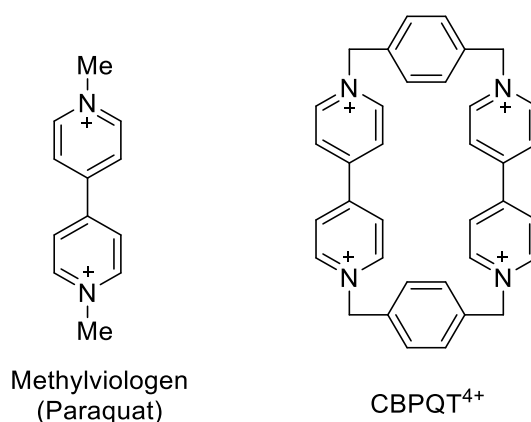


Abbildung 1.10. Strukturformeln des dikationischen Methylviologens und des tetrakationischen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) ( $CBPQT^{4+}$ ).

Eine große Bandbreite verwandter Verbindungen wurde bereits synthetisiert und eingehend untersucht.<sup>[140]</sup> Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Chemie dieser polykationischen Viologen-Cyclophane und soll die Eigenschaften der zyklischen Verbindungen mit den einfachen Alkylviologen vergleichen.

Der erste Bericht einer Synthese von Viologen-Cyclophanen stammt von *Siegfried Hünig* aus dem Jahr 1983.<sup>[141]</sup> *Hünig* verbrückte zwei 4,4'-Bipyridine über *ortho*- und *meta*-Xylylen-Einheiten und untersuchte diese neue Klasse makrozyklischer Verbindungen auf ihre Redox Eigenschaften.<sup>[141, 144]</sup> Dabei verglich er die Cyclophane sowohl mit Benzylviologen als auch mit einfach Xylylen-verbrückten Viologen (siehe Abbildung 1.11). Benzylviologen ist zweifach reduzierbar bei unterschiedlichen Redoxpotentialen. Die drei „offenen“ tetrakationischen Viologene zeigen ein ähnliches Verhalten. Sie sind ebenfalls zweifach reduzierbar. Allerdings stellt jeder Redoxschritt einen Zwei-Elektronen-Prozess dar. Jede Viologen-Einheit der „offenen“ Tetrakationen wird zunächst bei gleichem Potential einfach reduziert, was zur Bildung von dikationischen Diradikalen führt. Im Falle der *meta*- und *para*-Isomere sind die Redoxpotentiale identisch zu denen von Benzylviologen. Im Falle des *ortho*-Isomers ist der erste Reduktionsschritt um 90 mV erleichtert, was auf die erzwungene Nähe der positiven Ladungen durch die *ortho*-Stellung der Viologen-Einheiten im Molekül zurückgeführt wird. Die „geschlossenen“ Cyclophane besitzen im Gegensatz zu den offenen Formen eine starre Konformation, was sich auf das Redox-Verhalten dieser Verbindungen auswirkt. Die erste Zwei-Elektronen-Reduktion findet in Korrelation zum Abstand der Viologen-Einheiten bereits bei niedrigeren Potentialen statt als bei den „offenen“ Strukturen. Das *ortho-ortho*-Cyclophan besitzt das höchste Redoxpotential; das *meta-meta*-Cyclophan besitzt das niedrigste Redoxpotential aufgrund des größeren Abstands der positiven Ladungen im Molekül. Der zweite Reduktionsschritt ist bei den Cyclophanen in zwei Ein-Elektronenprozesse aufgespalten. Dies wird durch eine Stabilisierung der zuvor gebildeten Diradikale durch die räumliche Nähe der  $\pi$ -Systeme der Viologen-Einheiten erklärt.<sup>[143, 144]</sup> Es war bereits bekannt, dass einfach reduzierte Methylviologen-Radikalkationen in wässriger Lösung  $\pi$ -Dimere bilden.<sup>[145]</sup> Diese Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen wird durch die starre Konformation innerhalb der Cyclophane verstärkt. Je kleiner der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand der Viologene ist, desto stärker ist der stabilisierende Effekt der Radikal-Radikal-Wechselwirkung.

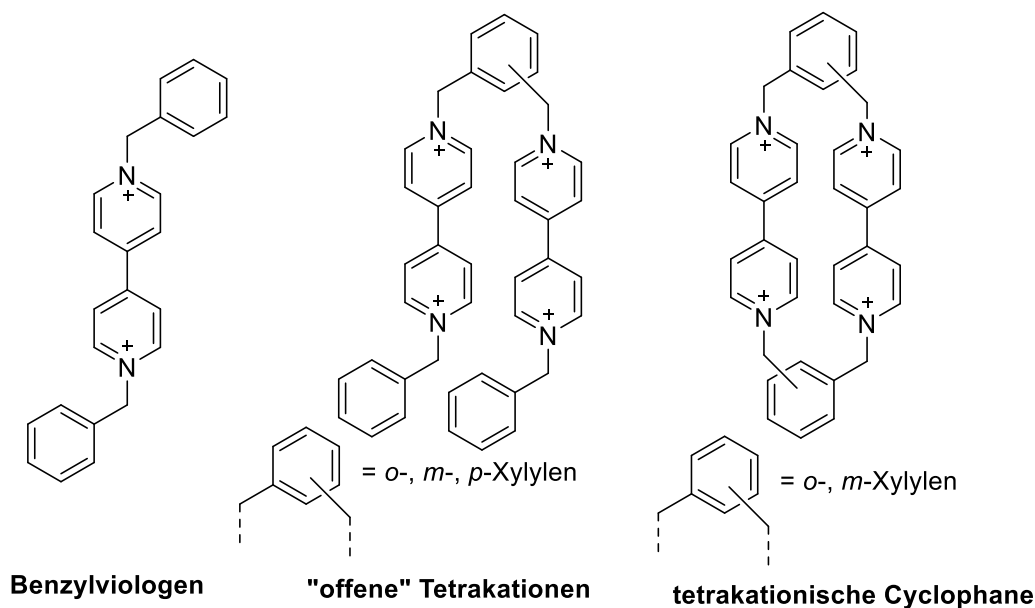
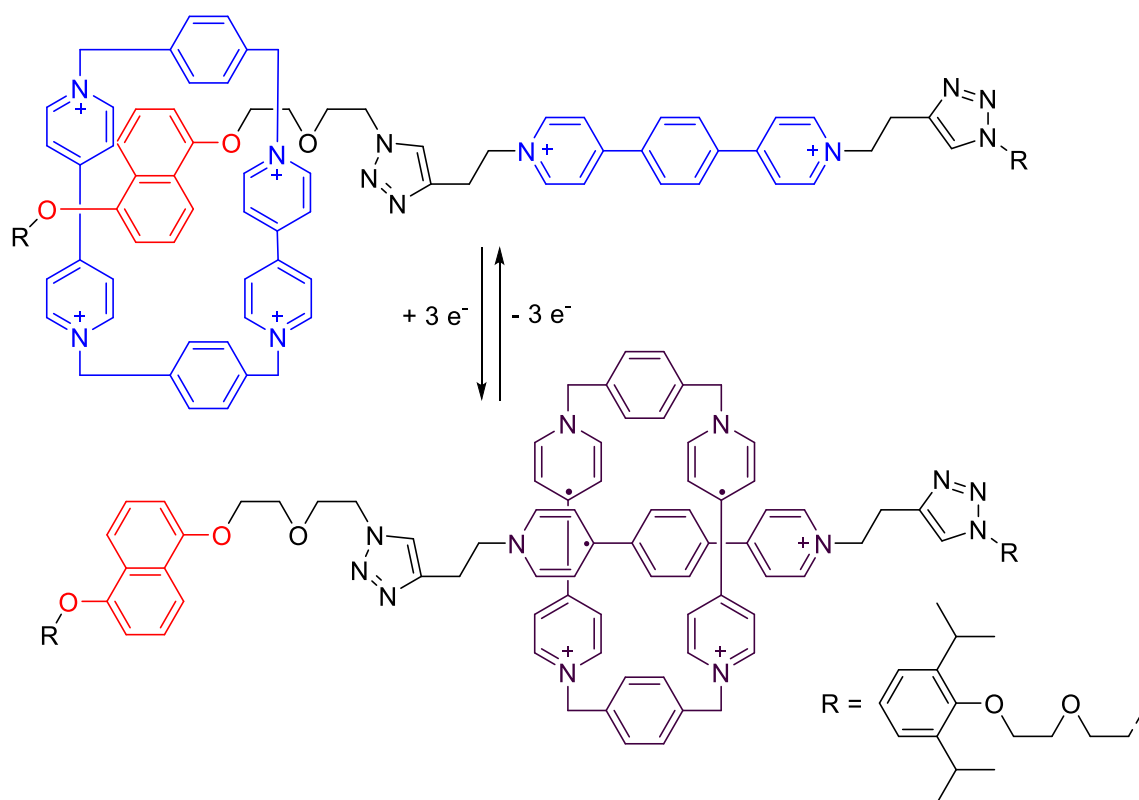


Abbildung 1.11. Strukturformeln der hier vorgestellten von *Hünig et al.* auf ihre Redox Eigenschaften untersuchten Viologen-Verbindungen.<sup>[144]</sup>

Das *ortho-ortho*-Isomer besitzt daher die geringsten Redoxpotentiale für die letzten Reduktionsschritte, das *meta-meta*-Isomer die höchsten.<sup>[143, 144]</sup> Ein genauer Überblick über das Redoxverhalten und der Redoxpotentiale der von *Hünig* untersuchten Verbindungen ist im Anhang (Schema A.1) gegeben.

In den folgenden Jahren wurden weitere Viologen-Cyclophane unabhängig voneinander durch *Siegfried Hünig* und *Fraser Stoddart* synthetisiert, darunter auch CBPQT<sup>4+</sup>. Diese Cyclophane besitzen einen größeren Abstand zwischen den elektronenarmen Viologen-Einheiten und damit eine Kavität, groß genug, um  $\pi$ -elektronenreiche Moleküle zu binden.<sup>[142, 146]</sup> CBPQT<sup>4+</sup> besitzt bei Berücksichtigung von Van-der-Waals-Radien eine Kavität von 3.4 Å, was genau dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Kohlenstoff entspricht.<sup>[140, 147]</sup> Dadurch können  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit einem aromatischen Gastmolekül optimal ausgebildet werden. Daneben tragen auch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen, London-Dispersionskräfte und solvophobische Kräfte zur Wirt-Gast-Bindung bei.<sup>[140]</sup> Gastmoleküle wie 1,4-Dialkoxybenzol oder Tetrathiafulvalen können auch als Template zur Synthese von CBPQT<sup>4+</sup> und anderen Viologen-Cyclophanen verwendet werden, was zu einer deutlichen Erhöhung der Ausbeuten durch Unterdrückung von oligomeren Nebenprodukten führt.<sup>[148, 149]</sup> Die Wirt-Gast-Chemie von CBPQT<sup>4+</sup> führte letztendlich zu dessen Einbau in supramolekulare Verbindungen, wie Catenane und Rotaxane.<sup>[131, 150, 151]</sup> CBPQT<sup>4+</sup> kann, wie auch die zuvor vorgestellten Viologen-Cyclophane, zu einem Diradikal-Dikation reduziert werden, was zu einem Bindungsmodus für

radikalische Gastmoleküle, wie beispielsweise einfach reduzierte Viologene, also Radikal-Monokationen, führt.<sup>[131, 152]</sup> Der Bindungsmodus des CBPQT<sup>4+</sup> ist also redoxabhängig,<sup>[153]</sup> was eindrucksvoll am Beispiel eines „molekularen Pendels“ gezeigt werden kann. Ein solches von *Stoddart et al.* vorgestelltes „molekulares Pendel“ ist in Schema 1.21 dargestellt. Es handelt sich um ein Rotaxan, dessen zyklische Komponente das CBPQT<sup>4+</sup> ist. Die lineare Komponente besitzt einen elektronenreichen Abschnitt, bestehend aus Dialkoxynaphthalin, woran im oxidierten Zustand das elektronenarme CBPQT<sup>4+</sup> bindet. Durch dreifache Reduktion des Rotaxans wandert das nun gebildete CBPQT<sup>2+</sup>-Diradikal zum Viologen-artigen Pyridin-Radikal der linearen Komponente, wo es durch die bereits beschriebenen Radikal-Radikal-Wechselwirkungen bindet. So kann die Position der zyklischen Komponente durch den Oxidationszustand des Rotaxans kontrolliert werden.<sup>[150]</sup>



Schema 1.21. Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Redox-kontrollierten „molekularen Pendels“ vorgestellt von *Stoddart et al.*<sup>[150]</sup> rot: elektronenreiche Bereiche; blau: elektronenarme Bereiche; violett: radikalische Bereiche des Rotaxans.

Neben Cyclophanen mit Bipyridinium-Einheiten (den eigentlichen Viologen) wurden auch Cyclophane mit „Viologen-artigen“ Bausteinen synthetisiert, wie die ExBox-Verbindungen, die 1,4-Di(4-pyridyl)benzol als redoxaktive Komponente enthalten.<sup>[154]</sup> Durch Auswahl der Pyridin-Derivate können diese Verbindungen modifiziert werden.<sup>[140, 155]</sup>

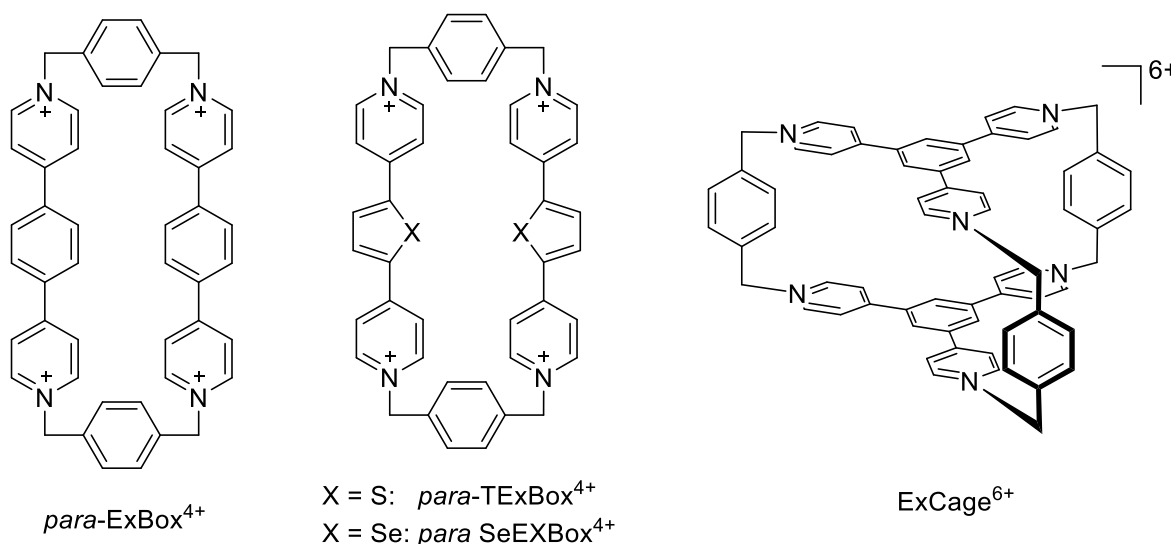


Abbildung 1.12. Beispiele einiger polykationischer Cyclophane mit „Viologen-artigen“ Komponenten.

Abbildung 1.12 zeigt neben *para*-ExBox<sup>4+</sup> die durch eine Thiophen- bzw. Selenophen-Einheit modifizierte Varianten TExBox<sup>4+</sup> und SeEXBox<sup>4+</sup>.<sup>[156]</sup> Durch Einsatz von dreizähligen Pyridin-Liganden können auch hexakationische Käfig-Moleküle dargestellt werden, wie ExCage<sup>6+</sup>.<sup>[157]</sup> Die Redox- und Wirt-Gast-Chemie dieser und vieler weiterer Verbindungen wurde bereits eingehend untersucht.<sup>[140, 155, 158]</sup>

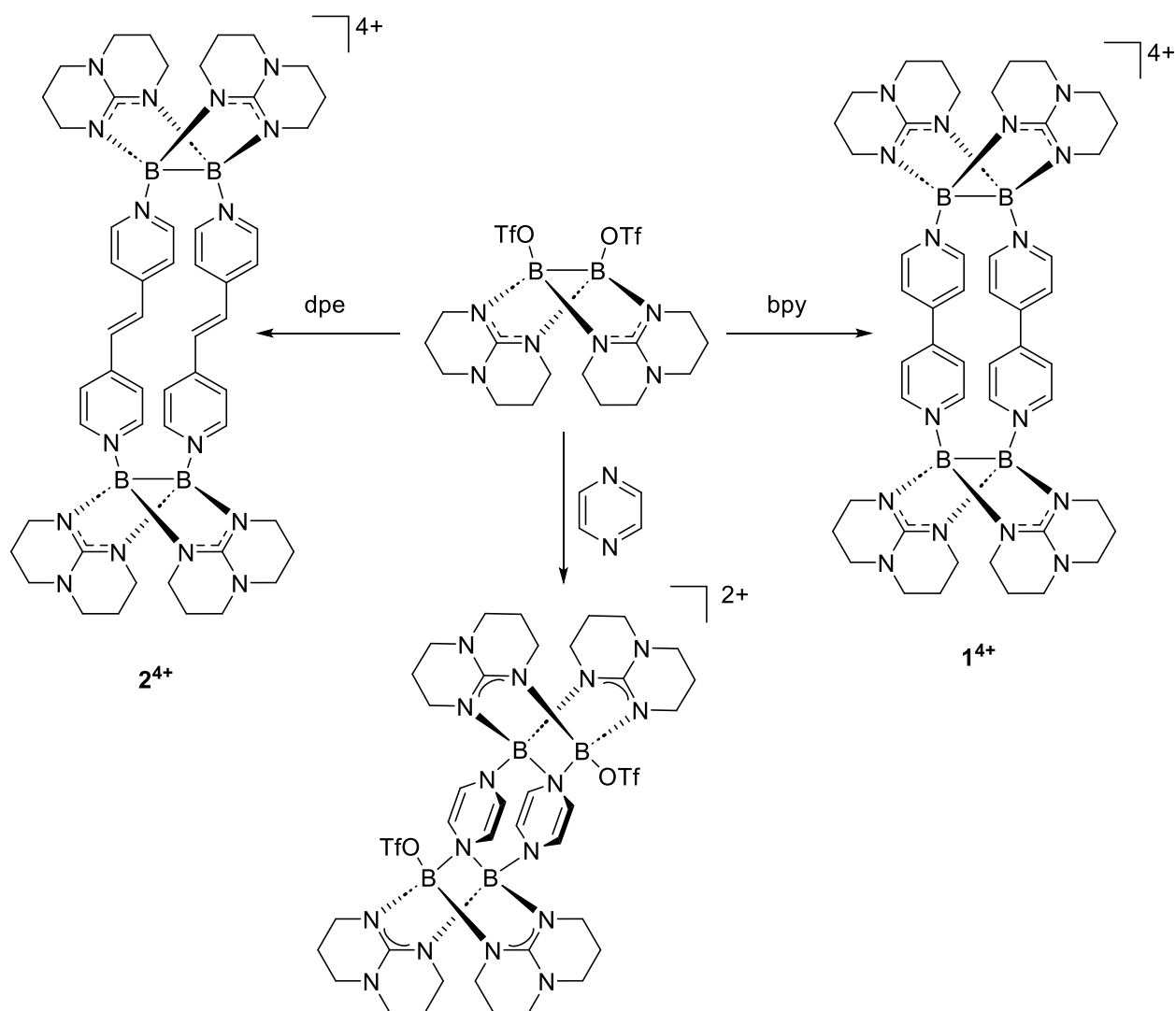
### 1.3.3 Boracyclophane

Elektronendefizitäre Makrozyklen können auch durch die Integration von Bor in Cyclophane erhalten werden. *Jäkle et al.* stellten eine Reihe  $\pi$ -konjugierter Boracyclophane dar, in denen  $sp^2$ -hybridisierte Boratome über Phenylen oder Fluorene-Derivate miteinander verbrückt sind.<sup>[159, 160]</sup> Diese Verbindungen zeigen interessante optische Eigenschaften, die durch Anlagerung von Lewis-Basen, wie  $F^-$  und  $CN^-$ , an die Lewis-aziden Boratome variiert werden können.<sup>[161]</sup> Durch Integration von 2,2'-Bipyridin-stabilisierten Boronium-Ionen konnten Polykationische Cyclophane hergestellt werden, die reversible Redoxprozesse mit Übertragung von bis zu zehn Elektronen eingehen.<sup>[162]</sup> Auf die Redoxchemie von 2,2'-Bipyridin-stabilisierten Boronium-Ionen wurde bereits in Abschnitt 1.2.4 eingegangen.

Obwohl Bor-Analoga zum Methylviologen bereits seit 30 Jahren bekannt waren,<sup>[163]</sup> wurden erst 2020 von *Himmel et al.* die ersten Bor-Analoga der von *Hünig* und *Stoddart* entwickelten Viologen-Cyclophane synthetisiert.<sup>[8]</sup> Substitution der Triflat-Ionen in der Verbindung  $[(OTf)B(hpp)]_2$  durch die Pyridin-Derivate 4,4'-Bipyridin (bpy) und 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene



(dpe) führte zu tetrakationischen Verbindungen, gezeigt in Schema 1.22. Bei der Bildung dieser Boracyclophane ( $1^{4+}$  und  $2^{4+}$ ) wurde zunächst eine grüne Reaktionslösung beobachtet und ESR-Messungen zeigten die Anwesenheit radikalischer Zwischenstufen. Die Cyclophane selbst besitzen eine rote Farbe, was auf einen Charge-Transfer von der Bor–Bor-Bindung auf die Pyridin-Liganden zurückgeführt wurde. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, dass beide Cyclophane vier Elektronen reversibel aufnehmen können. Beim dpe-Cyclophan wurden dabei in DCM vier Ein-Elektronen-Prozesse beobachtet, im Falle des bpy-Cyclophans zunächst zwei Ein-Elektronen- gefolgt von einem Zwei-Elektronen-Prozess. Diese Beobachtungen sprechen für eine starke elektronische Kopplung der beiden Viologen-Einheiten innerhalb der Boracyclophane, die im rein organischen Viologen-Cyclophan CBPQT $^{4+}$  nicht beobachtet werden kann.



Schema 1.22. Synthese makrozyklischer Verbindungen ausgehend von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ .

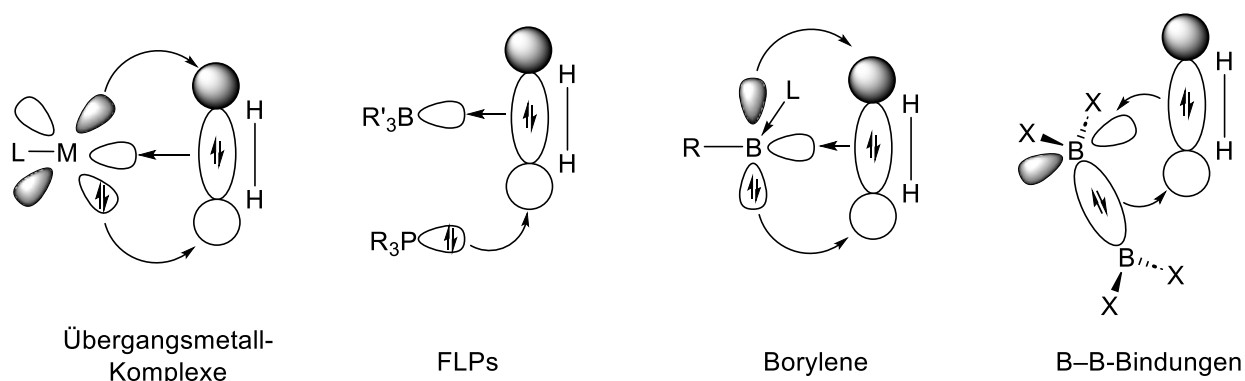
Der C–C-Abstand zwischen den Viologen-Einheiten in den Boracyclophanen beträgt ungefähr 4 Å und ist damit wesentlich geringer als in CBPQT<sup>4+</sup> (6.8 Å<sup>[142]</sup>), aber vergleichbar mit *ortho*-ExBox<sup>4+</sup> (3.5 Å<sup>[164]</sup>), das ebenfalls eine solche elektronische Kopplung zeigt.<sup>[8, 164]</sup>

Bei der Reaktion von Pyrazin mit [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> wurde nicht das erwartete tetrakationische Cyclophan erhalten, sondern eine zyklische dikationische Spezies, die reduzierte Pyrazin-Einheiten und oxidierte Diboran-Einheiten enthält (Schema 1.22). Die Bildung eines Makrozyklus führte zur Spaltung der B–B-Bindung und Anlagerung von Triflat-Gegenionen zur Absättigung der Boratome (man vergleiche die Reaktivität von Chinonen mit [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> beschrieben in Abschnitt 1.2.4).<sup>[8]</sup>

## 1.4 Metallomimetische Chemie des Bors

Die Chemie der Übergangsmetalle ist bestimmt durch ihre teilweise besetzte d-Schale und somit durch das Zusammenspiel aus Elektronenreichtum und Elektronenmangel. Die Reaktivität der Übergangsmetallkomplexe beinhaltet für andere Elemente außergewöhnliche Prozesse, wie die Aktivierung unreaktiver Bindungen oder die Fixierung kleiner Moleküle, was durch  $\sigma$ -Bindung an das Metallzentrum verbunden mit  $\pi$ -Rückbindung von besetzten Orbitalen des Metalls zum Substrat ermöglicht wird. Verschiedene Strategien wurden entwickelt, um diese Reaktivitäten auf leichte Hauptgruppenelemente zu übertragen.<sup>[7]</sup> Frustrierte Lewis-Säure-Base Paare (FLPs) nutzen ebenso Elektronenreichtum und Elektronenmangel zur Aktivierung kleiner Moleküle. Eine Lewis-Säure stellt ein unbesetztes Akzeptor-Orbital zur Verfügung, eine Lewis-Base ein besetztes Donor-Orbital. Sterisch anspruchsvolle Gruppen verhindern die Bildung eines Säure-Base-Addukts, wodurch das Zusammenspiel aus besetzten und unbesetzten Orbitalen in FLPs ausgenutzt werden kann.<sup>[165-167]</sup> Vor allem Hauptgruppenelemente in ungewöhnlichen Oxidationsstufen können für die metallomimetische Chemie interessant sein. Borylene, Bor-Analoga der Carbene, besitzen die Oxidationszahl +I und tragen ein freies Elektronenpaar am Boratom. Einfach substituierte Borylene (RB:) und zweifach substituierte Borylene (RLB:) sind nicht koordinativ abgesättigt und besitzen zusätzlich ein oder zwei unbesetzte Orbitale.<sup>[168]</sup> Solche *in situ* erzeugten Spezies zeigen bei Reaktion mit Alkinen,<sup>[169]</sup> N<sub>2</sub><sup>[170]</sup> sowie C–H- und C–C-Bindungen<sup>[171]</sup> metallomimetischen Charakter. Borylene sind hochreaktive Spezies und daher schwer zu isolieren und handhabbar zu machen. Dieses Kapitel konzentriert sich daher auf den

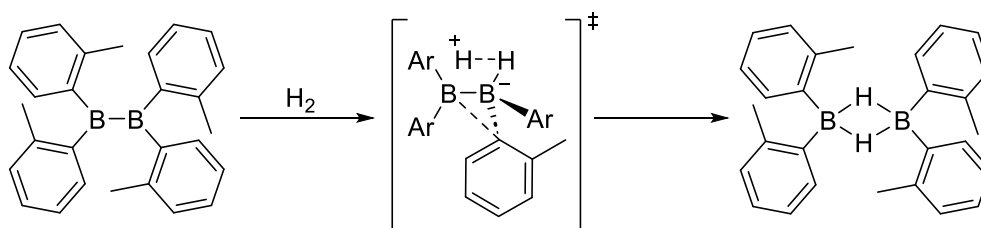
metallomimetischen Charakter von Verbindungen mit B–B-Einfach- und Mehrfachbindungen, die in Abschnitt 1.2 ausführlich beschrieben wurden.



Schema 1.23. Schematische Darstellung der charakteristischen Orbital-Wechselwirkungen von Übergangsmetallkomplexen und metallomimetischer Verbindungen mit  $H_2$ .<sup>[7]</sup>

Schema 1.23 gibt einen Überblick über die Orbital-Wechselwirkungen verschiedener Bor-basierter Verbindungen, die für deren metallomimetischen Charakter verantwortlich sind.

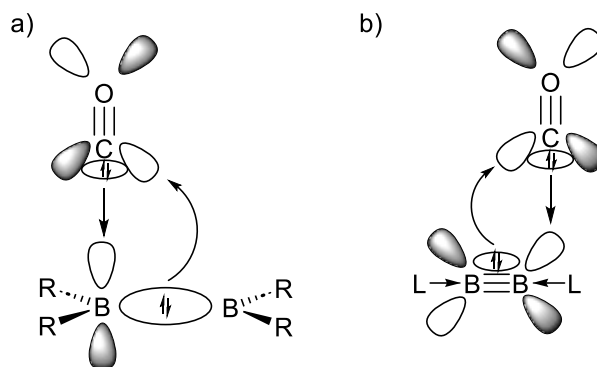
Der metallomimetische Charakter von B–B-Einfachbindungen konnte durch die Reaktion von Tetraaryldiboran(4)-Verbindungen mit  $H_2$  demonstriert werden, die in Schema 1.24 gezeigt ist. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass zunächst eine Aktivierung des  $H_2$ -Moleküls durch das freie p-Orbital der Diboran-Verbindungen stattfindet, was zu einem Übergangszustand mit Boryl-Anion-Charakter führt. Rückbindung von der B–B-Bindung führt dann zur Spaltung der H–H-Bindung.<sup>[172]</sup>



Schema 1.24. Reaktion von Tetra(*o*-tosyl)diboran(4) mit  $H_2$ .

Ein wichtiger  $\pi$ -Akzeptor Ligand ist Kohlenstoffmonoxid. Carbonylkomplexe sind Paradebeispiele für die synergistische Bindung von  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Liganden an Übergangsmetalle. Die  $\sigma$ -Bindung vom Kohlenstoffmonoxid zum Zentralatom erhöht die Elektronendichte am Metall. Dadurch wird die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall auf den Liganden verstärkt, da über diese Bindung wieder Ladungsdichte vom Metallzentrum genommen wird. Die  $\pi$ -Rückbindung verstärkt wiederum die  $\sigma$ -Hinbindung.<sup>[173, 174]</sup> Bindung von

Kohlenstoffmonoxid an das  $\sigma$ -Akzeptor-Diboran Tetra(*o*-tosyl)diboran(4) führt dagegen zur Spaltung der C–O-Dreifachbindung, gefolgt von einer komplexeren Produktbildung.<sup>[175]</sup>

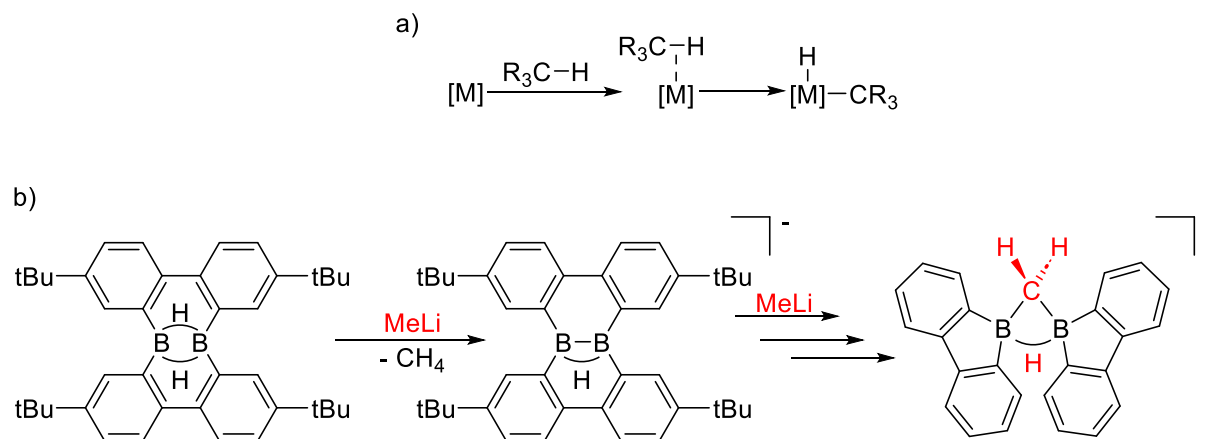


Schema 1.25. a) Schematische Darstellungen der charakteristischen Orbital-Wechselwirkungen von Bor–Bor-Einfachbindungen und Kohlenstoffmonoxid, die für die Insertion von CO in die B–B-Bindung verantwortlich sind. b) Schematische Darstellungen der charakteristischen Orbital-Wechselwirkungen für die Bindung von Kohlenstoffmonoxid an Bor–Bor-Dreifachbindungen.<sup>[7]</sup>

Mit B–B-Dreifachbindungen konnten dagegen einfache Addukte mit Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden.<sup>[176, 177]</sup>

Die Aktivierung von C(sp<sup>3</sup>)–H-Bindungen stellt neben der Aktivierung von kleinen Molekülen eine weitere Herausforderung für die Wissenschaft dar. Einige Metallkomplexe sind in der Lage C(sp<sup>3</sup>)–H-Bindungen zu spalten. Der allgemeine Mechanismus für solche Reaktionen ist in Schema 1.26a gezeigt. Die C–H-Bindung wird zunächst an das Metallzentrum gebunden und fungiert hier demnach als Nukleophil. Das Metall insertiert dann unter Oxidation in die C–H-Bindung. Dieser Prozess wird auch als oxidative Addition bezeichnet.<sup>[178-180]</sup> Redoxaktive Diborane sollten prinzipiell zu ähnlichen Reaktionen im Stande sein. 2018 stellten *Wagner et al.* die Insertion eines Diborans in eine C(sp<sup>3</sup>)–H-Bindung vor (Schema 1.26b). Hier wird zunächst aus einem Diboran(6)-Derivat durch Deprotonierung ein Diboran-Anion gebildet. Dieses Anion besitzt eine elektronenpräzise B–B-Bindung und Boratome in der Oxidationsstufe +II. Mit den zur Deprotonierung genutzten Alkylolithium-Verbindungen, wie *n*-Buthyllithium oder Methyllithium, konnten darauf Insertionsprodukte des Diboran-Anions in die C–H-Bindung des Alkylolithiums beobachtet werden, was mit der Oxidation der Boratome einhergeht. Anders als bei den Metallkomplexen findet hier keine Koordination einer C(sp<sup>3</sup>)–H-Bindung an das redoxaktive Zentrum statt, sondern die Nukleophilie der Organolithium-Verbindungen ermöglicht die Koordination eines Alkyl-Anions an eines der Boratome. Aktivierung der C–H-Bindung erfolgt dann durch das andere Boratom und der

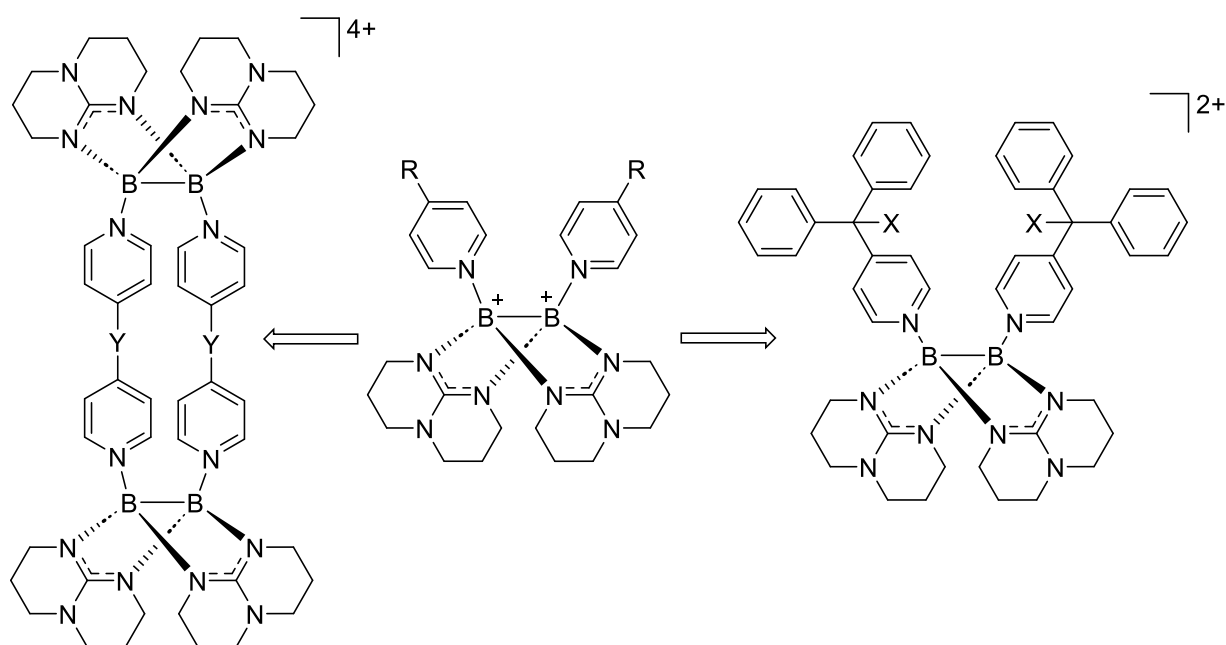
Elektronenreichtum der elektronenpräzisen B–B-Bindung ermöglicht die Spaltung der Bindung.<sup>[69]</sup>



Schema 1.26. a) Schematische Darstellung des allgemeinen Mechanismus der C(sp<sup>3</sup>)–H-Aktivierung einiger Übergangsmetallkomplexe. b) Insertion eines in-situ gebildeten Diboran-Anions in die C–H-Bindung von Methyllithium.<sup>[69]</sup>

## 2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Ausgangspunkt der Untersuchungen war das Guanidinat-verbrückte Diboran  $[(OTf)B(hpp)]_2$ . Wie in Abschnitt 1.2.4 bereits besprochen können ausgehend von diesem Diboran-Derivat durch Umsetzung mit Pyridin-Derivaten Diboran-Dikationen erhalten werden.

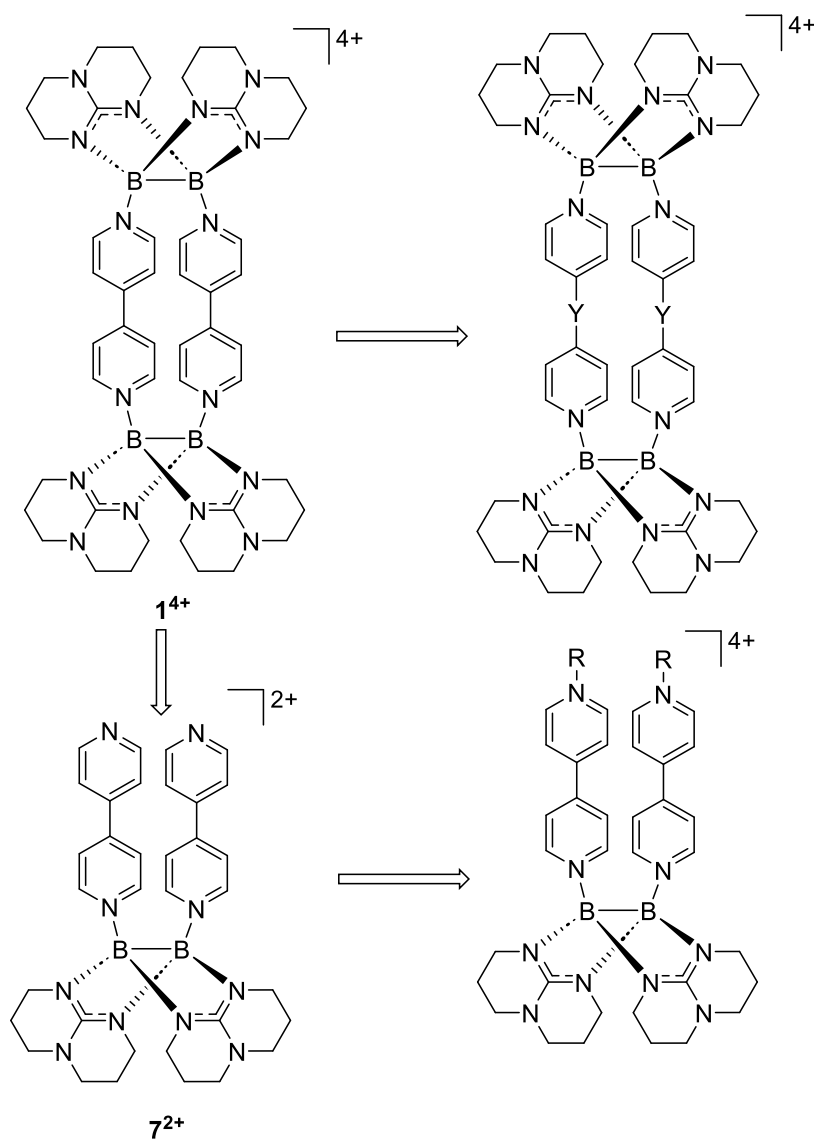


Schema 2.1. Allgemeine Struktur Pyridin-substituierter, Guanidinat-verbrückter Diboran-Dikationen und Grundstrukturen der beiden in dieser Arbeit untersuchten Struktur motive.

Eine neue Verbindungsklasse, die aus der Substitution der Triflate in  $[(OTf)B(hpp)]_2$  durch Pyridin-Derivate resultierte, sind tetrakationische Boracyclophane. Zwei solcher Boracyclophane sind bereits bekannt und wurden in Abschnitt 1.3.3 vorgestellt.<sup>[8]</sup> Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften neuer polykationischer Boracyclophane und verwandter Verbindungen. Im zweiten Teil wird dann auf die Synthese von Diboran-Kationen mit Diphenyl(4-pyridyl)methan-Liganden und deren Folgechemie eingegangen.

## 2.1 Kationische Makrozyklen und verwandte Verbindungen

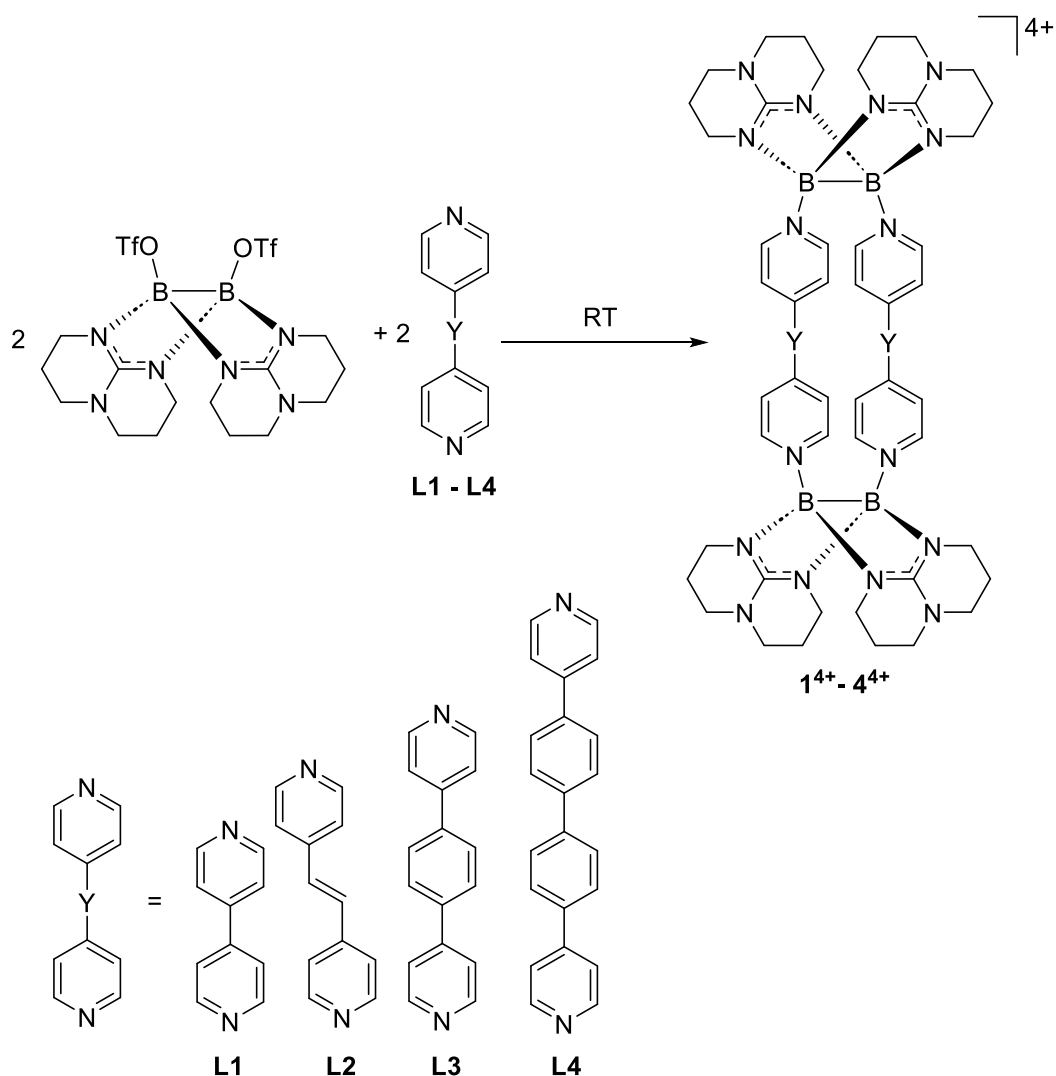
Motiviert durch die vielfältige Chemie polykationischer Viologen-Cyclophane (siehe Abschnitt 1.3.2) wurde zunächst versucht die Stoffklasse der Boracyclophane zu erweitern. Durch Variation der Elektronenakzeptor-Eigenschaften der verwendeten Dipyridyl-Linker sollten optische Eigenschaften und Redox Eigenschaften der Boracyclophane variiert werden. Daneben wurden „offene“ mehrfach kationische Diboran-Verbindungen hergestellt, wie die Verbindung  $7^{2+}$  (Schema 2.2), die als Vorläuferverbindung des Cyclophans  $1^{4+}$  angesehen werden kann. Diese „offenen“ Strukturen sollten als Vergleich zu den „geschlossenen“ Cyclophanen dienen und ein größeres Verständnis über solche Bor-Analoga der Viologene und den Mechanismus ihrer Bildung liefern. Abschließend wurden mögliche Folgereaktionen der dargestellten Verbindungen untersucht.



Schema 2.2. Überblick der in diesem Kapitel untersuchten Abwandlungen des Cyclophans  $1^{4+}$ .

### 2.1.1 Synthese und Eigenschaften tetrakationischer Boracyclophane

Die Synthese der beiden Boracyclophane  $1^{4+}$  und  $2^{4+}$  ist bereits bekannt und geht vom Triflat-substituierten Diboran  $[(OTf)B(hpp)]_2$  aus. Durch Umsatz mit einem Äquivalent der Linker-Moleküle Bipyridin (**L1**) und 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (**L2**) können die Triflate bereits bei Raumtemperatur substituiert werden. Die entsprechenden Boracyclophane können als Triflat-Salze  $1(OTf)_4$  und  $2(OTf)_4$  erhalten werden.<sup>[8]</sup> Diese Synthesemethode sollte zunächst mit den beiden Linker-Molekülen **L3** und **L4** getestet werden (siehe Schema 2.3). Die Bildung des gewünschten Boracyclophans konnte in beiden Fällen beobachtet werden. Zum Vergleich wurden die Synthesen von  $1(OTf)_4$  und  $2(OTf)_4$  wiederholt. Die Beobachtungen bei der Bildung der vier Boracyclophane  $1^{4+}$  bis  $4^{4+}$  sollen im Folgenden dargestellt werden.



Schema 2.3. Synthesemethode zur Darstellung tetrakationischer Boracyclophane mit den Linker-Molekülen Bipyridin (**L1**), 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (**L2**), 1,4-Di(4-pyridyl)benzol (**L3**) und 4,4'-Di(4-pyridyl)biphenyl (**L4**).



Aufgrund der Empfindlichkeit des Edukts  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  gegenüber Mehrfachbindungen und koordinierenden Lösungsmitteln wurden die Reaktionen ausschließlich in DCM und unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zu Lösungen von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  in DCM wurde je eine Lösung der Linker **L1**, **L2** und **L3** in DCM zugegeben. Wegen der schlechten Löslichkeit von **L4** in DCM wurden bei der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L4** beide Edukte als Feststoff vorgelegt und daraufhin DCM zugegeben.

Bei der Reaktion von **L1** mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  kommt es direkt nach Zusammengeben der Edukt-Lösungen zu einem Farbumschlag, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgrün färbt und ein schwarzer Feststoff ausfällt. Zu diesem Zeitpunkt kann ein ESR-Signal detektiert werden, das die Anwesenheit organischer Radikale anzeigt. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur wird eine klare, orangerote Lösung erhalten und das ESR-Signal verschwindet wieder. Der Farbverlauf der Reaktion wurde mit der Bildung radikalischer Intermediate begründet. Die Bildung des Cyclophans **1**<sup>4+</sup> kann demnach nicht durch einfache Lewisäure-Base-Adduktbildung erklärt werden. Wie in Kapitel 1.2 gezeigt wurde, stellt die  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheit einen guten Elektronendonator dar, während N-substituierte Bipyridinium-Ionen gute Elektronenakzeptoren darstellen. Es ist daher anzunehmen, dass die Säure-Base-Adduktbildung mit einem Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf den Bipyridin-Liganden einhergeht. Hierauf wird in Kapitel 2.1.4 genauer eingegangen.

Bei der Reaktion von **L2** mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  kann ein ähnlicher Reaktionsverlauf beobachtet werden. Der Farbumschlag zu grün ist allerdings weniger intensiv und wesentlich kurzlebiger. Nach wenigen Sekunden tritt bereits ein Farbumschlag zu orange ein. Die Bildung radikalischer Intermediate ist bei der Reaktion von **L2** mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  sichtlich weniger ausgeprägt.

Die Reaktionen von **L3** und **L4** mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  zeigten sofort einen Farbumschlag zu gelb (für **L3**) und blassgelb (für **L4**), sowie die Bildung eines orangen (**3**(OTf)<sub>4</sub>) bzw. gelben Niederschlags (**4**(OTf)<sub>4</sub>). Die Bildung radikalischer Intermediate kann daher bei diesen Reaktionen ausgeschlossen werden und die Tendenz zur Bildung solcher Intermediate ist im Einklang mit dem Elektronenakzeptor-Charakter der Linker-Moleküle **L1-L4**, der anhand der Redoxpotentiale der entsprechenden Viologen-Verbindungen (N,N'-alkylierte Formen) eingeschätzt werden kann.<sup>[181, 182]</sup> Mit der Vergrößerung der Dipyridyl-Linker geht eine Verringerung der Löslichkeit der resultierenden kationischen Produkte einher. **3**(OTf)<sub>4</sub> fällt zusammen mit Nebenprodukten aus der Reaktionslösung aus und muss (wie auch **1**(OTf)<sub>4</sub> und **2**(OTf)<sub>4</sub>) durch Kristallisation von den entstandenen Nebenprodukten getrennt werden, was

einen großen Ausbeuteverlust zur Folge hat. So konnte  $3(\text{OTf})_4$  nur in 31% Ausbeute erhalten werden.  $4(\text{OTf})_4$  besitzt eine sehr schlechte Löslichkeit in DCM, wodurch geringer geladene Nebenprodukte durch Waschen mit DCM abgetrennt werden können, so dass keine Kristallisation zur Aufreinigung von  $4(\text{OTf})_4$  nötig war.  $4(\text{OTf})_4$  konnte daher in einer Ausbeute von 52% erhalten werden. Alle dargestellten Boracyclophane sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss stabil in DCM und Acetonitril. Aufgrund der besseren Löslichkeit der Verbindungen in Acetonitril wurden analytische Messungen überwiegend in Acetonitril durchgeführt.

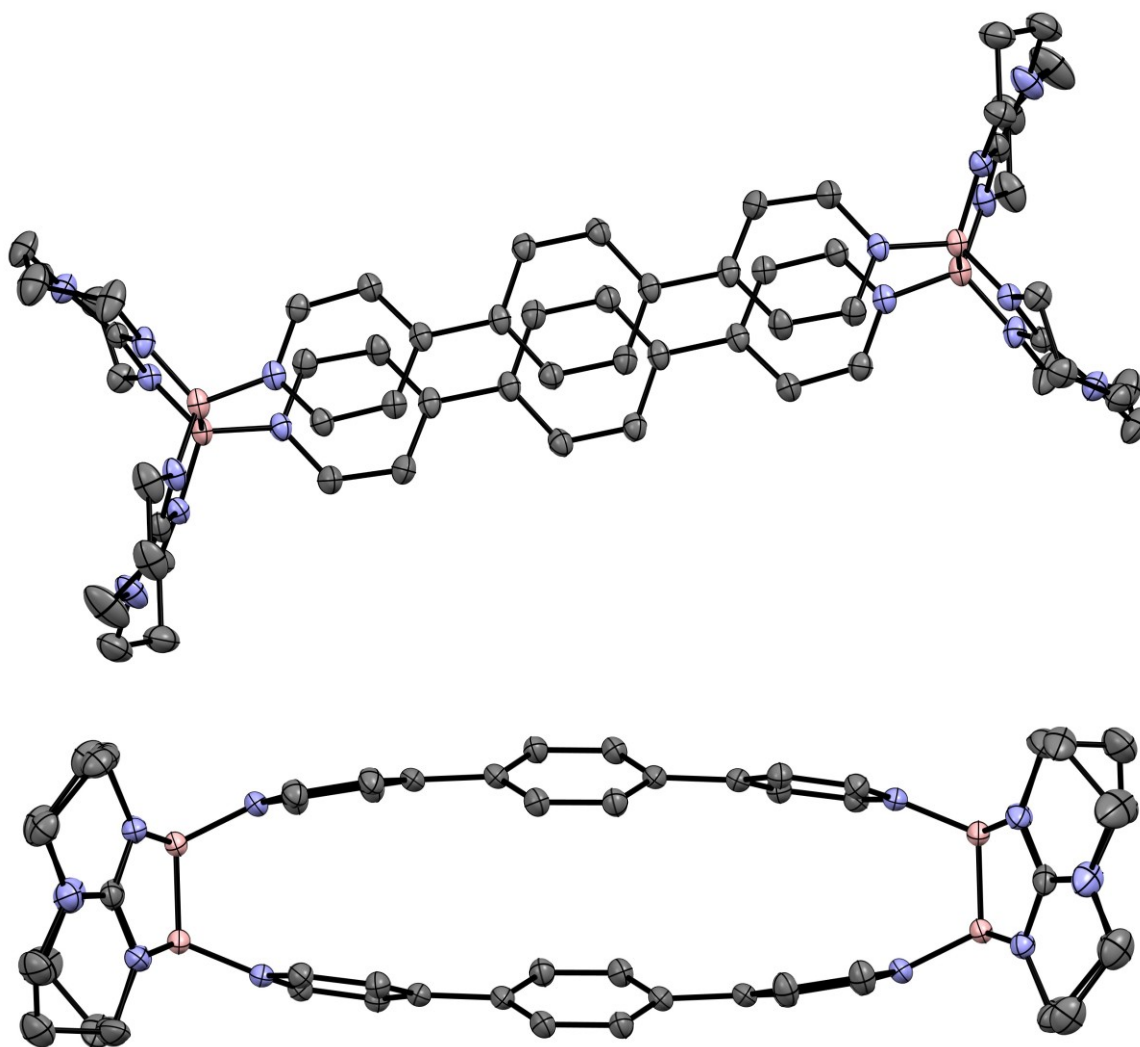


Abbildung 2.1. Molekülstruktur von  $3(\text{OTf})_4$  (zwei Perspektiven). Es ist nur das Kation  $3^{4+}$  gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Durch Überschichten einer Lösung von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  in Acetonitril mit Diethylether konnten Kristalle erhalten werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  ist in Abbildung 2.1 gezeigt und bestätigt die Cyclophan-Struktur der Verbindung. Zwei hpp-verbrückte Diboran-Einheiten sind über zwei Linker-Moleküle zu einer zyklischen Struktur verknüpft, die eine Ladung von +4 trägt. Die Bor-Bor-Bindungslängen betragen 1.725(4) Å und liegen somit in einem für B-B-Bindungen typischen Bereich. Der Abstand eines Boratoms zum koordinierenden Pyridin-Stickstoffatom beträgt 1.590(4) Å mit BBN-Bindungswinkeln von 114.7(2)° und 114.1(2)°. Der Abstand zwischen den Pyridin-Stickstoffatomen, an denen formal positive Ladungen lokalisiert sind, beträgt 3.039(3) Å. Mit 3.922(3) Å ist der Abstand der quartären C-Atome von  $\mathbf{L3}$  im Cyclophan  $\mathbf{3}^{4+}$  um etwa 0.1 Å geringer als im Cyclophan  $\mathbf{1}^{4+}$ .<sup>[8]</sup>

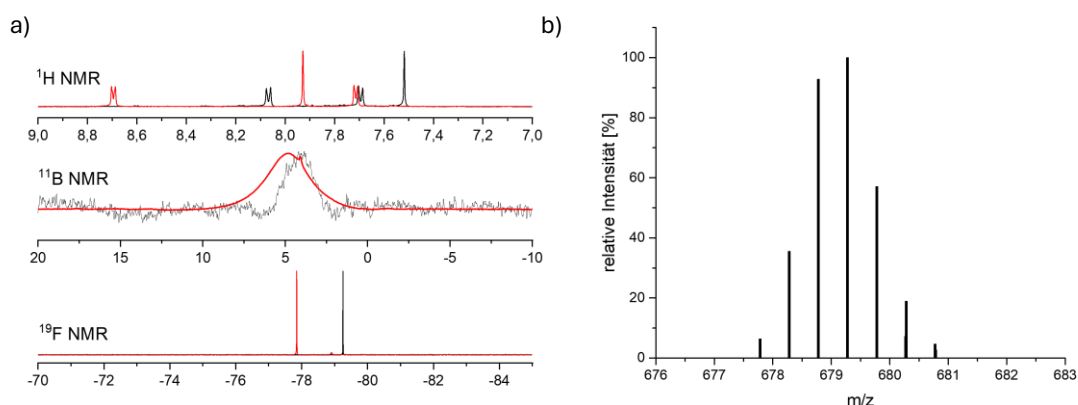


Abbildung 2.2. a)  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  (schwarz) und  $\mathbf{L3}$  (rot) in Acetonitril- $d_3$  (nur die aromatische Region von  $\delta = 7.0$  bis 9.0 ppm ist gezeigt);  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  (schwarz) und  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  (rot) in Acetonitril- $d_3$ . b) Ausschnitt aus dem HR-ESI<sup>+</sup> Massenspektrum von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$ .

Abbildung 2.2 zeigt einen Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  und den Edukten  $\mathbf{L3}$  und  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ . Die Bildung von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  geht mit einer Hochfeld-Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale des Linkers  $\mathbf{L3}$  einher. Für  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal bei 4.19 ppm erhalten, das im Vergleich zu  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  nur gering hochfeldverschoben ist, was für vierfach koordinierte Boratome und damit für intakte B-B-Bindungen spricht. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt ein einziges Signal bei -79.21 ppm, das freien Triflat-Ionen zugeordnet werden kann und die vollständige Dissoziation der Triflate von den Diboran-Einheiten anzeigt. Im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum kann das Boracyclophan in Form der trikationischen Spezies  $[\mathbf{3}(\text{OTf})]^{3+}$  bei  $m/z = 403.1997$ , der dikationischen Spezies  $[\mathbf{3}(\text{OTf})_2]^{2+}$

bei  $m/z = 679.2764$  und der monokationischen Spezies  $[\mathbf{3}(\text{OTf})_3]^+$  bei  $m/z = 1507.5090$  detektiert werden. Die Signale zeigen das erwartete Isotopenmuster für vier Boratome mit einem Abstand von  $m/z = 0.3$  für  $[\mathbf{3}(\text{OTf})]^{3+}$ ,  $0.5$  für  $[\mathbf{3}(\text{OTf})_2]^{2+}$  und  $1.0$  für  $[\mathbf{3}(\text{OTf})_3]^+$  zwischen den Isotopenpeaks, was die Ladungen der detektierten Fragmente und damit nach Abzug der Gegenionen die Ladung des Kations von  $+4$  bestätigt.

Cyclovoltammetrische Messungen mit  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  zeigen vier reversible Elektronenübertragungen in Form von zwei Ein-Elektronen-Übertragungen gefolgt von einer Zwei-Elektronen-Übertragung mit  $E_{1/2}$ -Werten von  $-1.51$  V,  $-1.64$  V und  $-1.84$  V. Damit zeigt  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  ähnliche Redox Eigenschaften wie die bereits bekannte Verbindung  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$ .<sup>[8]</sup> Ein ausführlicherer Vergleich der Eigenschaften von  $\mathbf{3}^{4+}$  mit  $\mathbf{1}^{4+}$  und anderen Boracyclophanen ist am Ende dieses Kapitels zu finden.

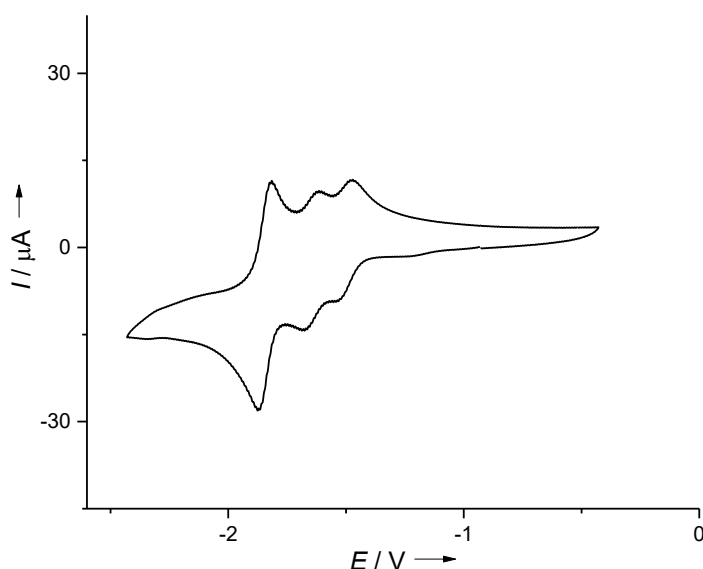
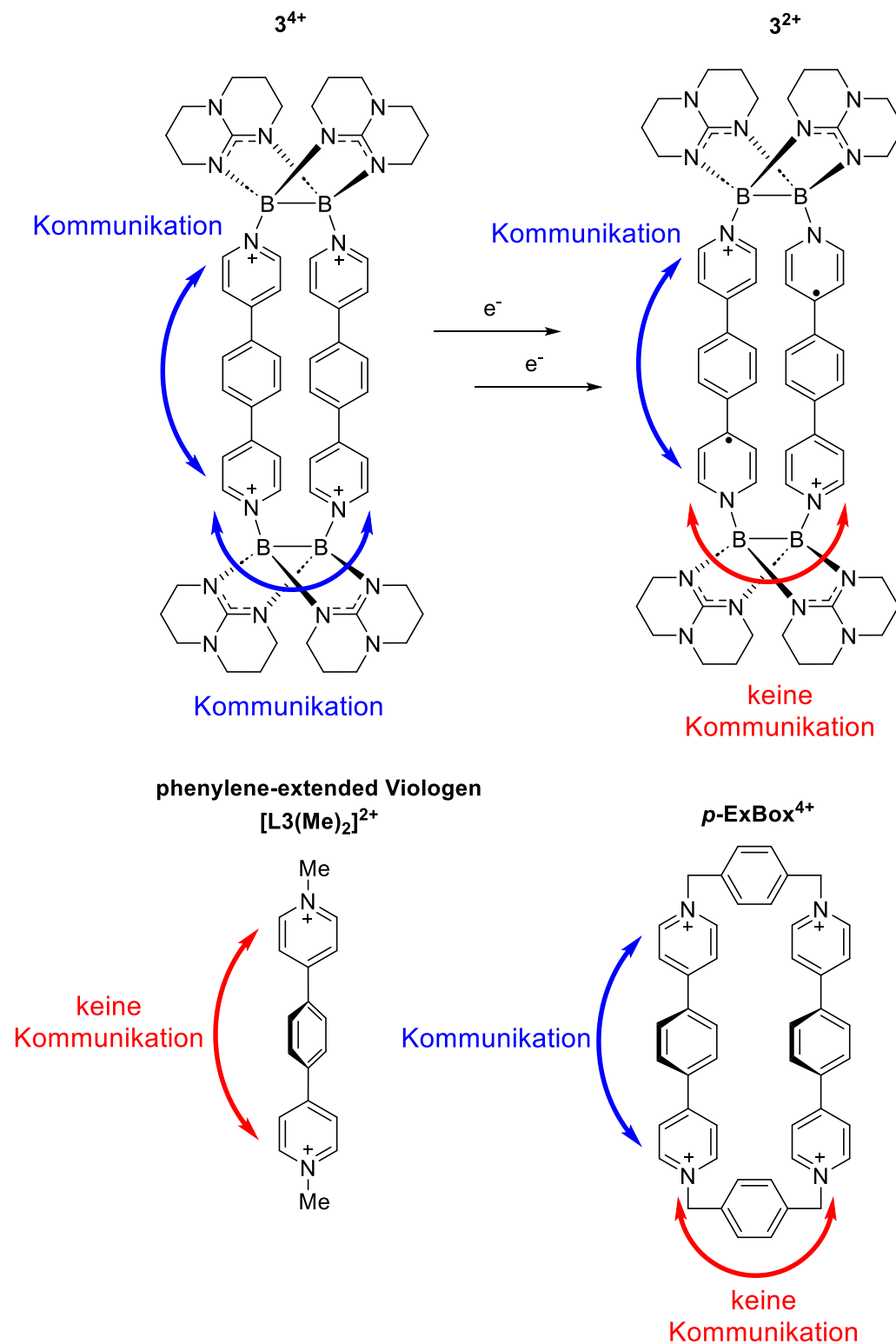


Abbildung 2.3. Cyclovoltammogramm von  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Die tetrakationische Verbindung  $\mathbf{3}^{4+}$  kann als Boracyclophan-Variante der in Abschnitt 1.3.2 vorgestellten  $\text{ExBox}^{4+}$ -Cyclophane betrachtet werden, die ihrerseits Cyclophan-Varianten des sogenannten „phenylene-extended“ Viologens  $[\mathbf{L3}(\text{Me})_2]^{2+}$  sind (siehe Schema 2.4). Arbeiten von *Stoddart et al.* haben gezeigt, dass  $[\mathbf{L3}(\text{Me})_2]^{2+}$  nur einen Zwei-Elektronen-Redoxprozess eingeht. Dies wird begründet durch fehlende Kommunikation der Pyridine in  $[\mathbf{L3}(\text{Me})_2]^{2+}$ , die

somit zwei voneinander unabhängige Redoxzentren darstellen. Im Falle von  $p\text{-ExBox}^{4+}$  wurden allerdings zwei Zwei-Elektronen-Redoxprozesse beobachtet.



Schema 2.4. Schematische Darstellung des von *Stoddart et al.* und in dieser Arbeit angenommenen Redoxverhaltens von  $[\text{L3}(\text{Me})_2]^{2+}$ ,  $p\text{-ExBox}^{4+}$  und des Boracyclophans  $3^{4+}$ . Die zweifach reduzierte Form der Boracyclophans  $3^{2+}$  ist in Analogie zu  $\text{ExBox}^{2+}$  als Diradikal dargestellt.

Die Verbindung kann durch Zwei-Elektronen-Übertragung zum Diradikal und anschließend zur neutralen Verbindung reduziert werden. Im *p*-ExBox<sup>4+</sup>-Molekül wird also jede Viologen-Einheit zunächst einfach reduziert. Die Pyridine eines Linker-Moleküls **L3** sind demnach keine unabhängigen Redoxzentren mehr. Diese Beobachtung wird durch die starre Struktur des ExBox-Moleküls begründet, die die sterischen und elektronischen Bedingungen der Verbindung bestimmt.<sup>[154]</sup>

Ein wichtiger struktureller Parameter, der zur Wechselwirkung der Pyridin-Redoxzentren innerhalb einer Viologen-Einheit beiträgt, ist die Verdrehung der aromatischen Ringe des Linker-Moleküls gegeneinander, was das Ausmaß der Konjugation des  $\pi$ -Systems beeinflusst. In der Festkörperstruktur von **3**(OTf)<sub>4</sub> betragen die Torsionswinkel zwischen den Pyridin-Ringen und dem Benzolring ungefähr 25° und 28°.

Da das Boracyclophan **3**<sup>4+</sup> zunächst Ein-Elektronen-Reduktionen eingeht, müssen hier sowohl die Pyridin-Gruppen innerhalb einer Viologen-Einheit in Kontakt zueinanderstehen als auch die  $\pi$ -Systeme der beiden Viologen-Einheiten innerhalb des **3**<sup>4+</sup>-Moleküls. Analoges Verhalten wurde bereits beim Boracyclophan **1**<sup>4+</sup> beobachtet und wird durch den geringen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen den Viologen-Einheiten ermöglicht.<sup>[8]</sup> Wird ein Verhalten des Boracyclophans analog zu ExBox<sup>4+</sup> angenommen, werden durch zweifache Reduktion die beiden Viologen-Einheiten in **3**<sup>4+</sup> zunächst einfach reduziert, wobei formal ein Diradikal entsteht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein solches Diradikal weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Denkbar ist auch eine homolytische Spaltung einer Bor–Bor-Bindung als Folge der zweifachen Reduktion des Moleküls, was zur erneuten Reduktion der Viologen-Einheiten führt, so dass keine Radikale entstehen. Durch Reaktion von **3**(OTf)<sub>4</sub> mit vier Äquivalenten des Reduktionsmittels Decamethylcobaltocen, das in DCM ein Redoxpotential von -1.94 V besitzt,<sup>[183]</sup> wurde versucht das vierfach reduzierte Boracyclophan **3** zu erhalten. Die Umsetzung führte jedoch nur zur Bildung nicht-identifizierter Produkte.

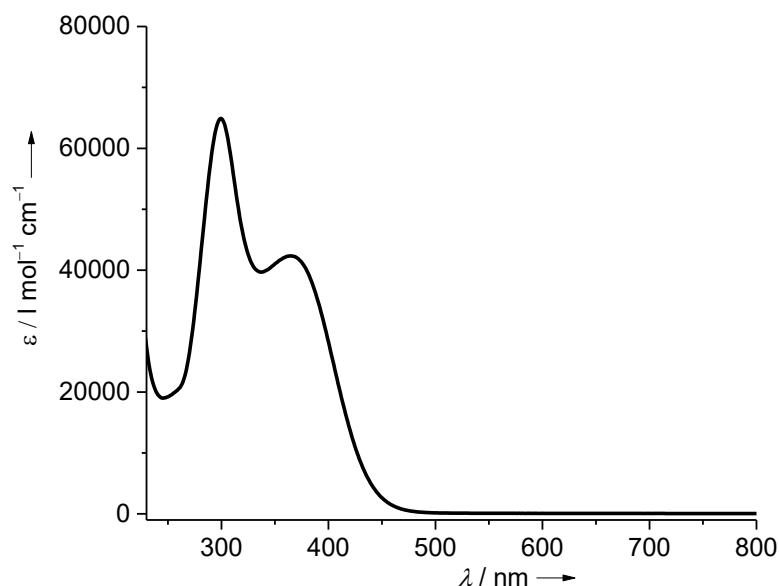


Abbildung 2.4. UV-Vis Spektrum von  $3(\text{OTf})_4$  in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Das neue Boracyclophan  $3^{4+}$  besitzt in DCM und Acetonitril-Lösung eine gelbe Farbe. Im UV-Vis Spektrum, dargestellt in Abbildung 2.4, können zwei Banden beobachtet werden. Die Absorptionsbande mit einem Maximum bei 299 nm kann einer elektronischen Anregung, die am  $\pi$ -System der Viologen-Einheiten lokalisiert ist, zugeordnet werden. Eine entsprechende Bande findet man auch im Spektrum des freien Edukts **L3** bei 278 nm. Die zweite Bande bei 364 nm ist charakteristisch für Boracyclophane und kann einem Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Viologen-Einheiten zugeordnet werden. Eine solche Bande findet man auch bei den bereits bekannten Boracyclophanen  $1(\text{OTf})_4$  und  $2(\text{OTf})_4$ ,<sup>[8]</sup> jedoch nicht bei **L3**, dem Methylviologen  $[\text{L3}(\text{Me})_2]^{2+}$  oder den ExBox<sup>4+</sup>-Verbindungen. Durch DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das HOMO von  $3^{4+}$  vor allem an den B–B-Bindungen und an den hpp-Substituenten lokalisiert ist, während das LUMO überwiegend durch ein  $\pi^*$ -Orbital der Viologen-Einheiten mit einem kleinen Beitrag der B–B-Bindung repräsentiert wird. Ein Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf den Liganden entspricht somit einem HOMO-LUMO-Übergang. Die HOMO-LUMO-Lücke wurde zu 3.1 eV berechnet, was einer Anregungswellenlänge von 400 nm entspricht und gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

Die Synthese von  $4(\text{OTf})_4$  erfolgte analog zur Synthese von  $3(\text{OTf})_4$  (siehe Abbildung 2.3). Es konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden. Die Verbindung wurde als amorpher Feststoff isoliert. NMR- und massenspektrometrische Daten zeigen allerdings deutlich die Bildung einer Cyclophan-Struktur, wie sie auch bei  $1^{4+}$ ,  $2^{4+}$  und  $3^{4+}$  gefunden wurde. Das <sup>11</sup>B-NMR Spektrum

zeigt ein einziges Singulett bei 4.39 ppm. Es ist wie auch bei Verbindung  $3(\text{OTf})_4$  leicht hochfeldverschoben in Bezug auf das Edukt  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ . Im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt ein einziges Signal bei -79.29 ppm wiederum die vollständige Abspaltung der Triflat-Ionen vom Diboran an. Sowohl das Edukt **L4** als auch das Produkt  $4(\text{OTf})_4$  zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nur drei Signale im aromatischen Bereich. Zwei Dubletts können den Wasserstoffatomen der Pyridin-Gruppen zugeordnet werden, während die Bis(phenylen)-Einheiten aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Wasserstoffatome nur ein einziges Singulett ergeben.

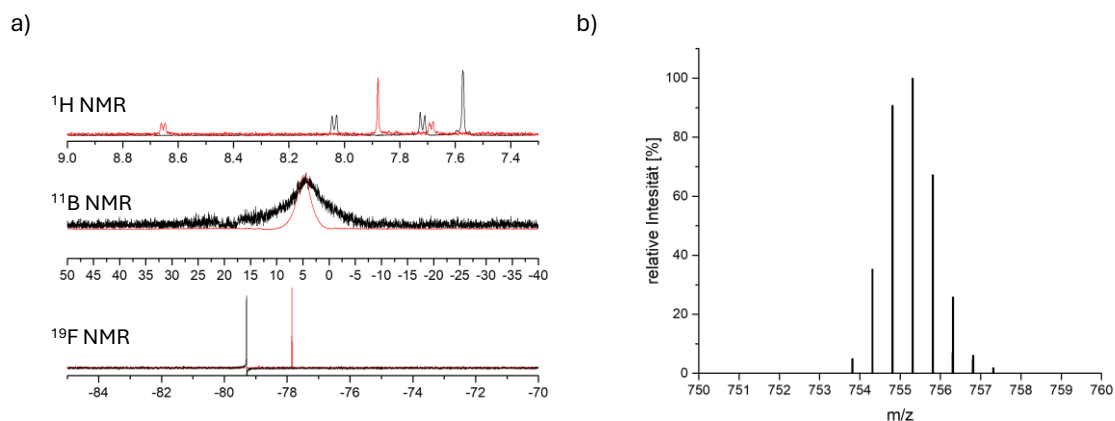


Abbildung 2.5. a)  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von  $4(\text{OTf})_4$  (schwarz) und **L4** (rot) in Acetonitril- $d_3$  (nur die aromatische Region von  $\delta = 7.3$  bis 9.0 ppm ist gezeigt);  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren von  $4(\text{OTf})_4$  (schwarz) und  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  (rot) in Acetonitril- $d_3$ . b) Ausschnitt aus dem HR-ESI<sup>+</sup> Massenspektrum von  $4(\text{OTf})_4$ .

Die Signale der aromatischen Wasserstoffatome von  $4(\text{OTf})_4$  sind bezogen auf die Signale des Edukts **L4** hochfeldverschoben, wie es auch im Falle von  $3(\text{OTf})_4$  beobachtet wurde. Im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum wurde das Dikation  $[4(\text{OTf})_2]^{2+}$  bei  $m/z = 755.3075$  und das Monokation  $[4(\text{OTf})_3]^+$  bei  $m/z = 1659.5750$  gefunden. Das Isotopenmuster der Signale spricht auch hier wieder für vier Boratome und der Ladungszahl +4 für die kationische Komponente der dargestellten Verbindung. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren von  $4(\text{OTf})_4$  mit den Edukten **L4** und  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  sowie ein Ausschnitt aus dem ESI<sup>+</sup> Massenspektrum ist in Abbildung 2.5 gegeben.

$4(\text{OTf})_4$  wurde durch Cyclovoltammetrie und UV-Vis Spektroskopie auf seine Redox- und optischen Eigenschaften untersucht. Das Cyclovoltammogramm (Abbildung 2.6a) zeigt zwei reversible Redoxprozesse bei  $E_{1/2}$ -Werten von -1.72 V für das Redoxpaar  $4^{4+}/4^{2+}$  und -1.89 V für  $4^{2+}/4$ . Das  $4^{4+}$ -Ion besitzt somit zwei unabhängige Redoxzentren.



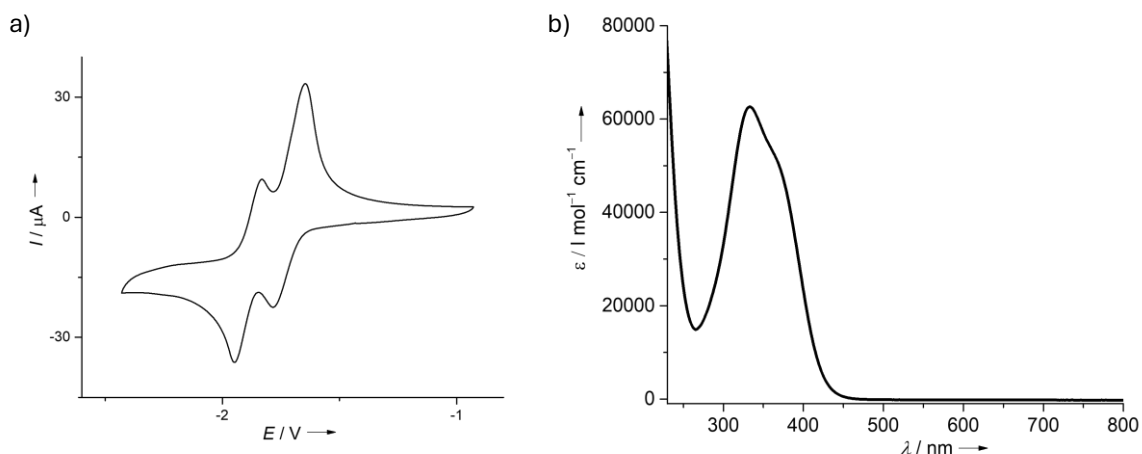


Abbildung 2.6. a) Cyclovoltammogramm von  $4(\text{OTf})_4$  in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . b) UV-Vis Spektrum von  $4(\text{OTf})_4$  in Acetonitril bei Raumtemperatur.

$4(\text{OTf})_4$  besitzt im festen Zustand eine gelbe Farbe und in Acetonitril-Lösung aufgrund der schlechten Löslichkeit eine blassgelbe Farbe. Das UV-Vis Spektrum von  $4(\text{OTf})_4$  ist in Abbildung 2.6b gegeben. Es zeigt nur ein Absorptionsmaximum bei 333 nm, das auf die Anregung der  $\pi$ -Elektronen der Viologen-Einheiten zurückzuführen ist. Eine Schulter, die bei etwa 360 nm beobachtet wird, weist wiederum auf den Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Viologen-Einheiten hin. Nachfolgend soll ein ausführlicherer Vergleich der Boracyclophane  $1(\text{OTf})_4$ ,  $3(\text{OTf})_4$  und  $4(\text{OTf})_4$  die Redox- und optischen Eigenschaften dieser neuen Verbindungsklasse gegenüberstellen.

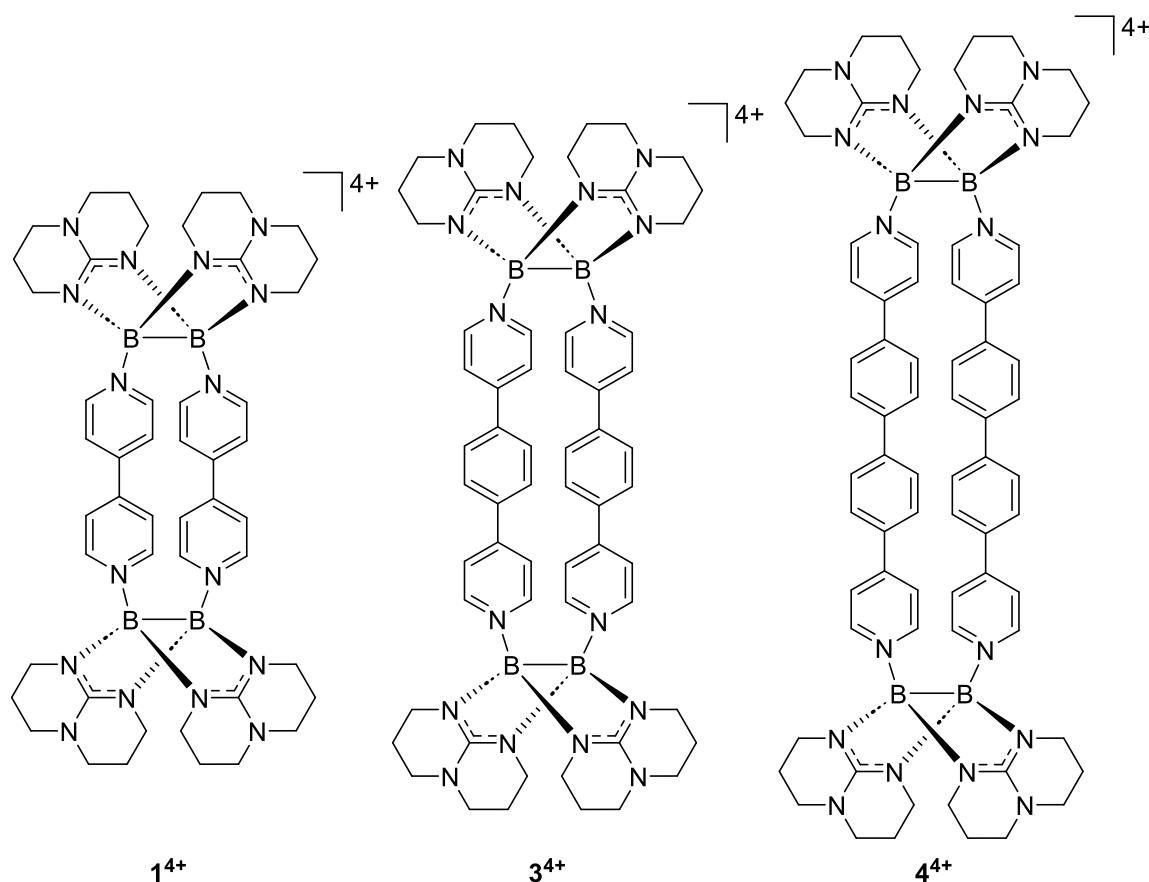
Eigenschaften innerhalb einer homologen Reihe der Boracyclophane

Abbildung 2.7. Homologe Reihe der kationischen Boracyclophane vom Typ



Die drei tetrakationischen Boracyclophane  $14^+$ ,  $34^+$  und  $44^+$  stellen eine homologe Reihe innerhalb dieser neuen Verbindungsklasse dar, in der die Cyclophane ausgehend von  $14^+$  um je eine Phenylengruppe pro Viologen-Einheit erweitert werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Trends, die mit dieser Phenylerweiterung der Cyclophane einhergehen.

Abbildung 2.8 zeigt die UV-Vis Spektren der homologen Reihe. Alle Spektren enthalten zwei Banden. Die energiereichere Bande wird einem Übergang, lokalisiert am  $\pi$ -System der Linker-Moleküle, zugeordnet. Das Absorptionsmaximum dieser Bande verschiebt sich von 251 nm für  $14^+$  zu 333 nm für  $44^+$ , was im Einklang mit der Größe des  $\pi$ -Systems der Viologen-Einheiten steht. Ein größeres  $\pi$ -System resultiert erwartungsgemäß in einem energieärmeren  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. Die zweite, breite Bande in den UV-Vis Spektren ist charakteristisch für die Verbindungsklasse der Boracyclophane. Sie ist wie bereits besprochen durch einen Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Viologen-Einheiten zurückzuführen.

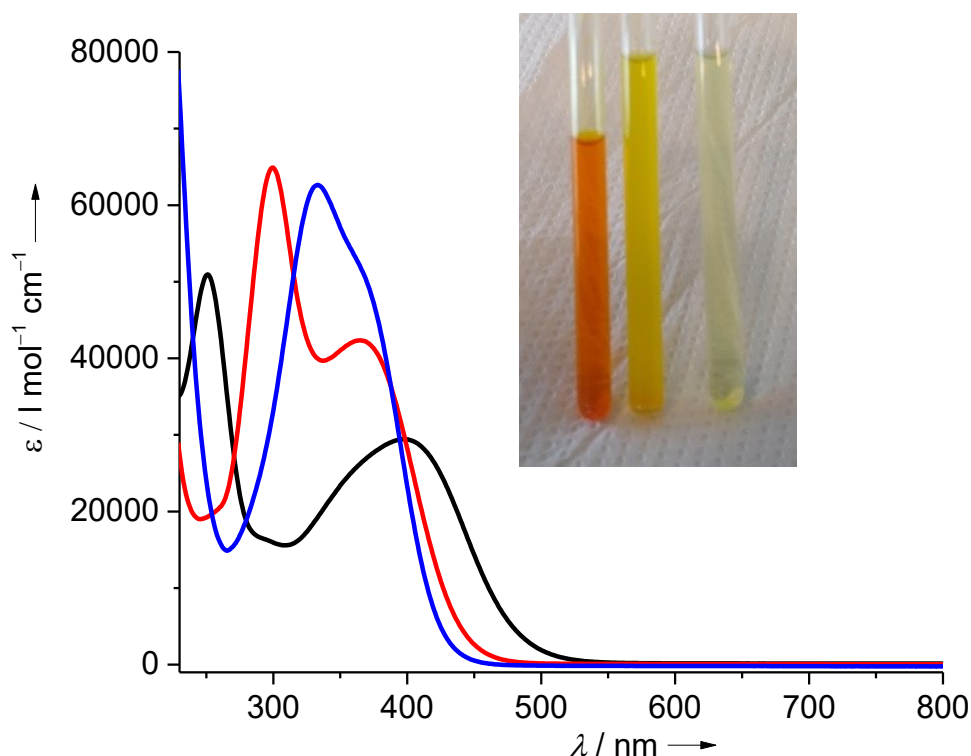


Abbildung 2.8. UV-Vis Spektren von **1**(OTf)<sub>4</sub> (schwarz), **3**(OTf)<sub>4</sub> (rot) und **4**(OTf)<sub>4</sub> (blau) in Acetonitril bei Raumtemperatur. Daneben sind Lösungen der Verbindungen in Acetonitril-*d*<sub>3</sub> in der Reihenfolge **1**(OTf)<sub>4</sub>, **3**(OTf)<sub>4</sub> und **4**(OTf)<sub>4</sub> gezeigt.

DFT-Rechnungen zeigten, dass das HOMO der Boracyclophane vor allem an den B<sub>2</sub>(hpp)<sub>2</sub>-Einheiten lokalisiert ist, während das LUMO vor allem durch π\*-Orbitale an den Viologen-Einheiten wiedergegeben wird. Die Wellenlänge des Charge-Transfers sollte daher mit der HOMO-LUMO-Lücke der Verbindungen korrelieren. Sie konnte für **1**<sup>4+</sup> und **3**<sup>4+</sup> berechnet werden. Tabelle 2.1 fasst die experimentell und durch DFT-Rechnungen gefundenen optischen Eigenschaften der Boracyclophane zusammen.

Tabelle 2.1. Absorptionsmaxima der Boracyclophane im UV-Vis-Bereich und durch DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) erhaltene HOMO-LUMO-Lücken.

Verbindung	π-π*/nm	CT/nm	ΔE(HOMO-LUMO) / eV	ΔE(HOMO-LUMO) / nm
<b>1</b> (OTf) <sub>4</sub>	251	397	2.6	477
<b>3</b> (OTf) <sub>4</sub>	299	364	3.1	400
<b>4</b> (OTf) <sub>4</sub>	333	(360) <sup>a</sup>	-- <sup>b</sup>	-- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die Lage dieses Absorptionsmaximum kann nicht genau bestimmt werden.

<sup>b</sup> Es konnten keine Ergebnisse auf ausreichendem Recheniveau erhalten werden.

Im Einklang mit der größeren HOMO-LUMO-Lücke für  $3^{4+}$  wird der Charge-Transfer-Übergang dieser Verbindung bei höheren Energien beobachtet als der Charge-Transfer-Übergang der Verbindung  $1^{4+}$ . Aufgrund der Größe von  $4^{4+}$  konnten keine Ergebnisse für dieses Molekül auf ausreichendem Rechenniveau erhalten werden. Die genaue Lage der Charge-Transfer-Bande von  $4^{4+}$  kann wegen Überlagerung mit der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande nicht bestimmt werden, doch der Trend der CT-Übergänge in der Reihe von  $1^{4+}$  zu  $4^{4+}$  zu höheren Energien ist aus dem UV-Vis Spektrum dennoch klar erkennbar. Abbildung 2.9 zeigt die am CT-Übergang beteiligten Grenzorbitale von  $1^{4+}$  und  $3^{4+}$ .

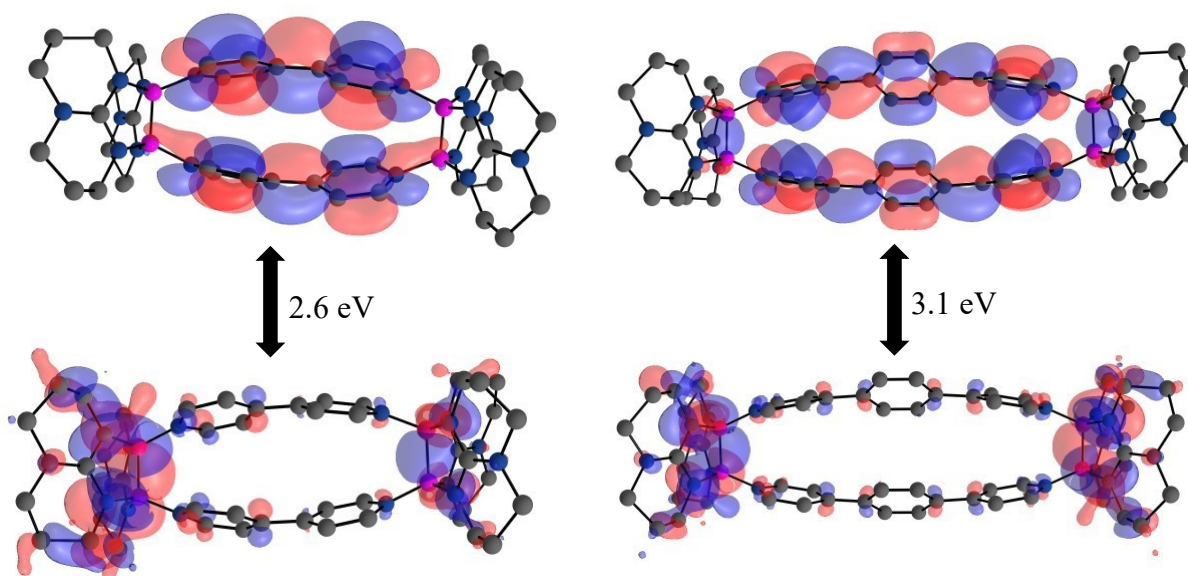


Abbildung 2.9. Visualisierung der mit DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) erhaltenen HOMO-LUMO-Übergänge von  $1^{4+}$  und  $3^{4+}$ .

Abbildung 2.10 stellt die Cyclovoltammogramme der homologen Reihe der Boracyclophane gemessen in Acetonitril vergleichend gegenüber. Das Cyclovoltammogramm von  $1(\text{OTf})_4$  wurde von Anna Widera erhalten und bereits in ihrer Dissertation veröffentlicht.<sup>[184]</sup> Alle Cyclophane sind vierfach bis zur neutralen Form reversibel reduzierbar.  $1^{4+}$  zeigt dabei vier Ein-Elektronen-Übertragungen in Acetonitril. Die vier Pyridin-Einheiten dienen hierbei als Redoxzentren. Durch Kommunikation dieser Redoxzentren innerhalb der Viologen-Einheiten und zwischen den  $\pi$ -Systemen stellen diese keine voneinander unabhängigen Redoxzentren dar. An dieser Stelle muss erwähnt sein, dass das Cyclovoltammogramm, gemessen in DCM, einen Zwei-Elektronen-Prozess vom Dikation  $1^{2+}$  zur neutralen Spezies **1** zeigt. Die Aufspaltung dieses Redoxprozesses ist demnach stark lösungsmittelabhängig.  $3^{4+}$  zeigt dagegen zunächst zwei Ein-Elektronenprozesse, gefolgt von einem Zwei-Elektronen-Prozess.  $4^{4+}$  zeigt nur zwei Zwei-Elektronen-Prozesse.

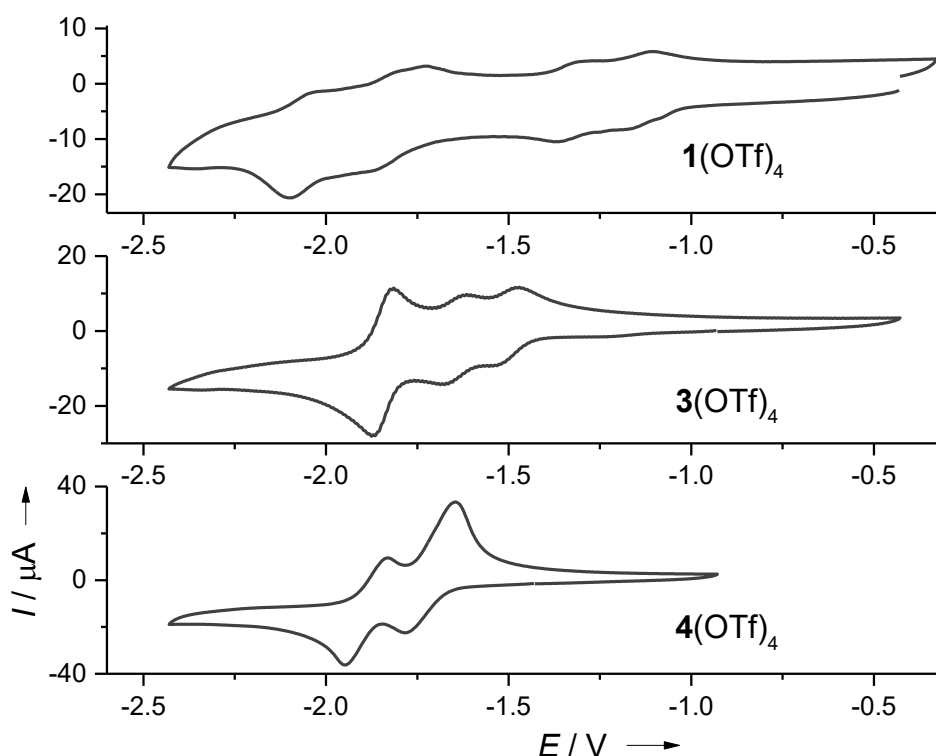


Abbildung 2.10. Cyclovoltammogramme von **1**(OTf)<sub>4</sub>, **3**(OTf)<sub>4</sub> und **4**(OTf)<sub>4</sub> jeweils in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf Fc<sup>+</sup>/Fc. Das Cyclovoltammogramm von **1**(OTf)<sub>4</sub> wurde von Anna Widera erhalten und bereits in ihrer Dissertation veröffentlicht.<sup>[184]</sup>

Das Redoxverhalten dieser homologen Reihe der Boracyclophane kann wie folgt beschrieben werden: Die vierfach kationischen Boracyclophane sind durch zwei Zwei-Elektronen-Übertragungen reduzierbar. Durch Kommunikation der Pyridin-Redoxzentren innerhalb der Moleküle können diese Zwei-Elektronen-Prozesse in Ein-Elektronen-Prozesse aufgespalten werden. Die Kommunikation der Redoxzentren nimmt mit größeren Dipyridyl-Linkern ab. Die Aufspaltung der Zwei-Elektronenprozesse kann auf elektronische Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen der Viologen-Einheiten zurückgeführt werden. 2017 wurden ähnliche Beobachtungen bei dem Cyclophan *o*-ExBox<sup>4+</sup> gemacht. Es besitzt einen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 3.5 Å und erfährt eine Aufspaltung von 516 mV.<sup>[164]</sup> In der Festkörperstruktur von Cyclophan **3**<sup>4+</sup> wurde ein  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von etwa 3.9 Å gefunden und im Cyclovoltammogramm eine Aufspaltung des ersten Redoxschrittes von 130 mV. Cyclophan **1**<sup>4+</sup> besitzt einen etwas größeren  $\pi$ - $\pi$ -Abstand von 4.0 Å und zeigt dementsprechend eine kleinere Aufspaltung im Cyclovoltammogramm von 70 mV. Die Ergebnisse der cyclovoltametrischen Messungen

korrespondieren mit den in Festkörperstrukturen erhaltenen  $\pi$ - $\pi$ -Abständen. Tabelle 2.2 fasst die Redoxpotentiale der Boracyclophane zusammen.

Tabelle 2.2.  $E_{1/2}$ -Werte der vier Ein-Elektronenübertragungen  $E(1)$ ,  $E(2)$ ,  $E(3)$  und  $E(4)$  der Boracyclophane, gemessen in Acetonitril und referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Für  $\mathbf{3}(\text{OTf})_4$  ist  $E(3) = E(4)$ ; für  $\mathbf{4}(\text{OTf})_4$  ist  $E(1) = E(2)$  und  $E(3) = E(4)$ .

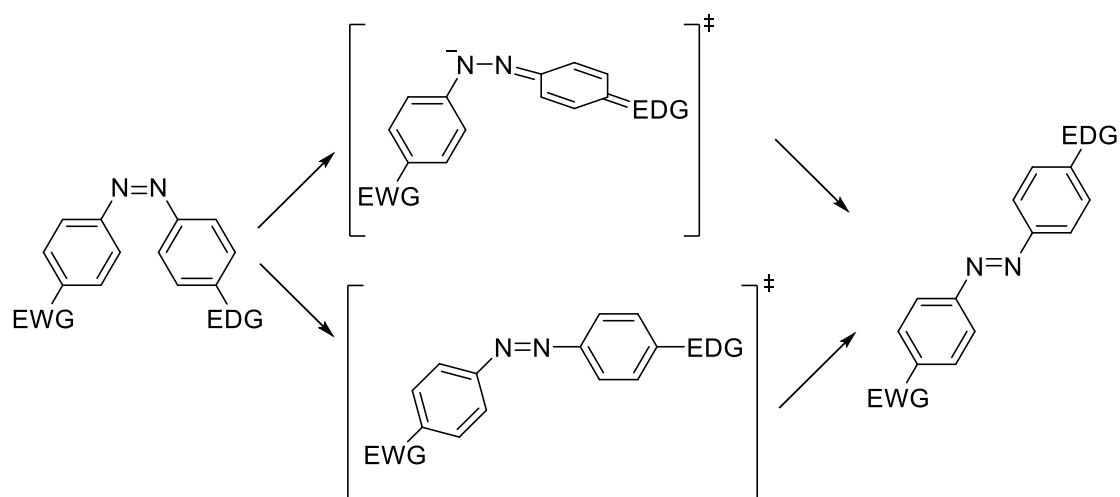
Verbindung	$E(1)/\text{V}$	$E(2)/\text{V}$	$E(3)/\text{V}$	$E(4)/\text{V}$
$\mathbf{1}(\text{OTf})_4$	-1.14	-1.21	-1.80	-2.06
$\mathbf{3}(\text{OTf})_4$	-1.51	-1.64	-1.84	-1.84
$\mathbf{4}(\text{OTf})_4$	-1.72	-1.72	-1.89	-1.89

Die Redoxpotentiale der ersten Zwei-Elektronen-Reduktion der Boracyclophane zeigen eine wesentlich größere Abhängigkeit von der Größe der Dipyridyl-Linker. Je größer der Linker ist, desto negativer sind die gemessenen Potentiale. Tabelle 2.2 zeigt, dass die Potentiale des ersten Redoxschritts innerhalb der Reihe der Boracyclophane von -1.14 V bis -1.72 V abnehmen.  $E(3)$  dagegen ist kaum abhängig von der Größe der Viologen-Einheit. Die große Aufspaltung der zweiten Zwei-Elektronen-Reduktion von  $\mathbf{1}^{4+}$  von 260 mV kann auf eine besonders starke Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen durch Anziehung der ungepaarten Elektronen in der diradikalischen Form von  $\mathbf{1}^{2+}$  zurückzuführen sein.

### 2.1.2 Reaktion von $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$ mit heteroverknüpften Dipyridyl-Linkern

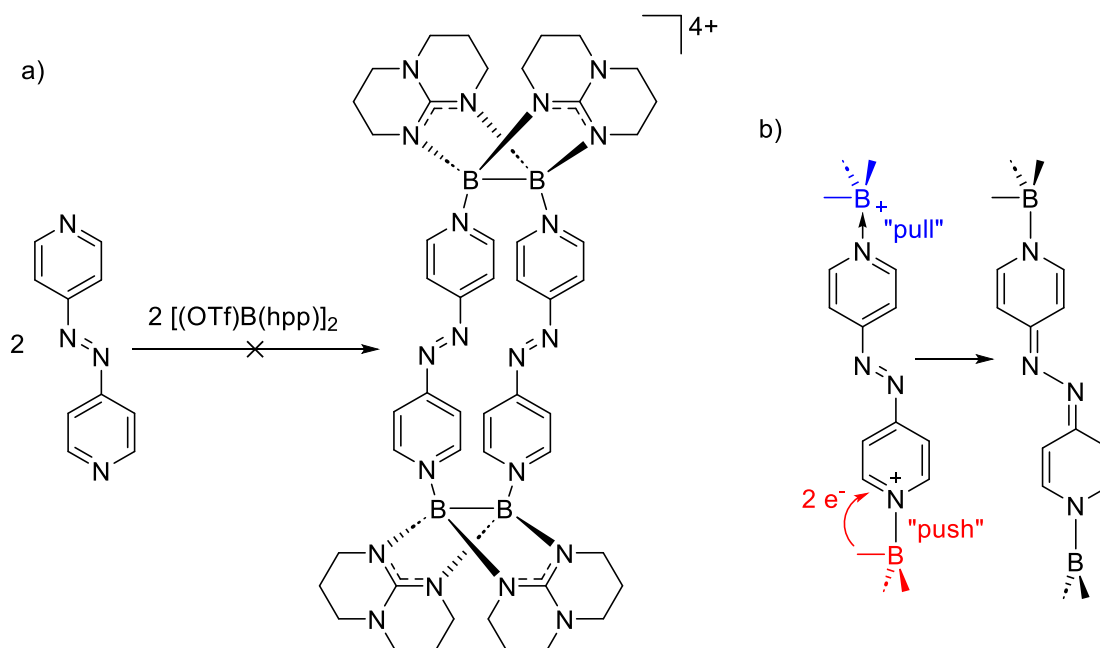
In Kapitel 2.1.1 wurde gezeigt, dass die Stoffklasse der tetrakationischen Boracyclophane durch Reaktion verschiedener Dipyridyl-Linkermoleküle mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  unter milden Bedingungen erweitert werden kann. Die elektronenreiche B–B-Bindung trägt in dieser Verbindungsklasse zu ihren interessanten Redox- und optischen Eigenschaften bei. Durch Wahl der Dipyridyl-Linker können diese Eigenschaften modifiziert werden. Nun sollte diese Synthesemethode auf weitere Linker-Moleküle übertragen werden, um den Elektronenreichtum der hpp-verbrückten Diboran-Einheit innerhalb der gewünschten Zielmoleküle intensiver zu nutzen. Ein Dipyridyl-Linker, der hierfür in Frage kommt, ist 4,4'-Azopyridin. Azoverbindungen sind für ihre lichtinduzierte cis-trans-Isomerisierung bekannt. Sie finden vielfach Anwendung, beispielsweise in molekularen Schaltern<sup>[185]</sup> oder „metal-organic frameworks“.<sup>[186]</sup> Neben der lichtinduzierten Isomerisierung wird auch eine thermische

Isomerisierung der Azoverbindungen beobachtet. Zwei Mechanismen wurden hierzu postuliert, zum einen eine Inversion an einem der Stickstoffatome verbunden mit einem linearen Übergangszustand, zum anderen eine Rotation, um die Stickstoff–Stickstoff-Bindung. Für Letzteres muss die N–N- $\pi$ -Bindung aufgehoben werden, um eine Rotation um die  $\sigma$ -Bindung zu ermöglichen. Diesen Schritt kann ein „push-pull“-Mechanismus erleichtern, bei dem durch elektronenziehende Gruppen auf der einen und elektronenschiebende Gruppen auf der anderen Seite der Azobindung die Elektronenverteilung im Molekül verschoben wird. Besonders effektiv ist hierbei ein Charge-Transfer eines Elektronen-Donors auf die Azobindung.<sup>[187]</sup> Schema 2.5 verdeutlicht die beiden postulierten Übergangszustände der thermischen cis-trans-Isomerisierung und den „push-pull“-Mechanismus durch eine elektronenschiebende und eine elektronenziehende Gruppe.



Schema 2.5. Mögliche Mechanismen der thermischen cis-trans-Isomerisierung von aromatischen Azoverbindungen.<sup>[187]</sup>

Durch den Einbau von 4,4'-Azopyridin in eine Boracyclophan-Struktur (Schema 2.6) könnte eine simultane Isomerisierung von zwei Azobindungen erreicht werden. Die eher starre Struktur eines solchen Cyclophans könnte eine Isomerisierung über einen Rotationsmechanismus erschweren. Gleichzeitig können die Pyridin-substituierten Diboran-Einheiten sowohl als Elektronen-Akzeptor als auch als Elektronen-Donor innerhalb eines „Push-Pull“-Mechanismus agieren. Denn die elektronenreiche B–B-Bindung ist zum Charge-Transfer auf die Linker-Moleküle fähig, während die Koordination eines Pyridins an ein Boratom auf der anderen Seite den Elektronen-Akzeptor-Charakter erhöht. Im gewünschten Boracyclophan mit 4,4'-Azopyridin-Linkern sollten also unterschiedliche Effekte Einfluss auf die Isomerisierung des Azopyridins nehmen.



Schema 2.6. a) Syntheseweg zur Bildung eines Boracyclopentans mit Azopyridin-Linkern.

b) Schematische Darstellung des „Push-Pull“-Mechanismus innerhalb des Boracyclopentans.

Durch Umsatz von 4,4'-Azopyridin mit  $[(OTf)B(hpp)]_2$  bei Raumtemperatur konnte das gewünschte Cyclophan nicht erhalten werden. 4,4'-Azopyridin besitzt eine orange Farbe. Direkt nach Zugabe des Azopyridins zu einer Lösung von  $[(OTf)B(hpp)]_2$  in DCM verfärbte sich die Reaktionslösung schnell tiefrot, woraufhin bei weiterem Rühren bei Raumtemperatur eine langsame Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet wurde. Die rote Färbung ist allerdings bei Lagerung der Reaktionslösung bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluss über unbegrenzte Zeit stabil. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht entfärbt sich die Lösung dagegen schon nach zehn Minuten vollständig.

Das UV-Vis Spektrum der Reaktionslösung (Abbildung 2.11) zeigt neben einer Bande bei  $284\text{ nm}$  eine breite Bande bei etwa  $378\text{ nm}$ , die für die rote Färbung der Lösung verantwortlich ist. Ungebundenes 4,4'-Azopyridin zeigt ebenfalls zwei UV-Vis Banden. Eine Bande zwischen  $270\text{ nm}$  und  $290\text{ nm}$  kann dem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden und eine breite, sehr schwache Bande zwischen  $400\text{ nm}$  und  $500\text{ nm}$  kann einem  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden.<sup>[188]</sup> Das Signal bei  $284\text{ nm}$  im Spektrum der Reaktionslösung kann daher einem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang von Azopyridin-Spezies zugeordnet werden. Bei der Bildung eines Cyclophans verschiebt sich dieser nur leicht, weswegen hierdurch kaum Rückschlüsse auf die Bildung des gewünschten Produkts gezogen werden können.



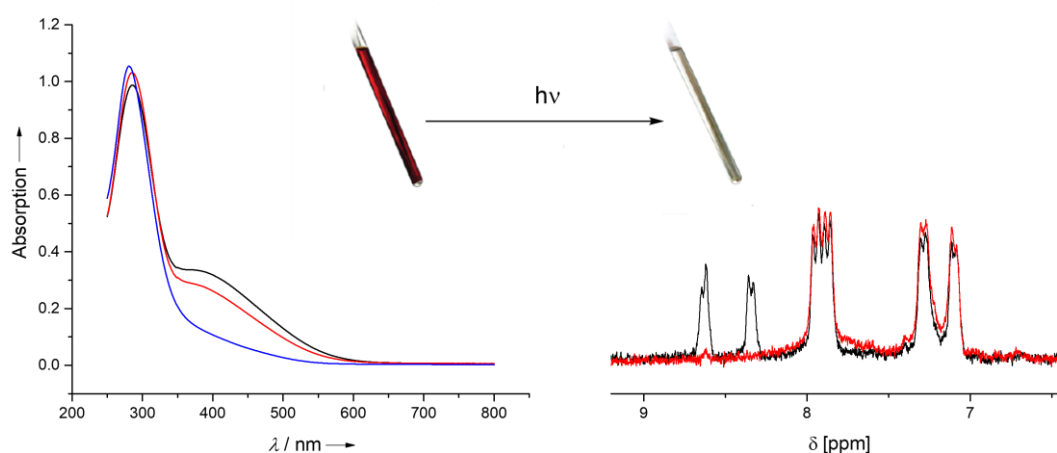


Abbildung 2.11. Reaktionslösung vor und nach Bestrahlen mit sichtbarem Licht (Bild in der Mitte); UV-Vis Spektren der Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit 4,4'-Azopyridin in DCM nach 70 min (schwarz), 170 min (rot) und 17 h (blau) (linkes Spektrum);  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum in  $\text{DCM}-d_2$  der Reaktionslösung vor (schwarz) und nach Bestrahlung (rot) mit sichtbarem Licht (rechtes Spektrum).

Das breite und intensive Signal bei 378 nm im Spektrum der Reaktionslösung kann nicht dem schwachen  $n-\pi^*$ -Übergang des Azopyridins zugeordnet werden. Es liegt im für die Boracyclophane typischen Bereich der Charge-Transfer-Banden und kann mit der Bildung des gewünschten Cyclophans erklärt werden. Nach längerer Reaktionszeit nimmt diese Bande ab, was mit der Entfärbung der Lösung einhergeht, während sich das Signal bei 284 nm leicht verschiebt. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum kann neben anderen Signalen im aromatischen Bereich ein Dublett Paar bei 8.59 und 8.30 ppm beobachtet werden, das zunächst das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, im Laufe der Reaktion oder nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht und einhergehender Entfärbung der Lösung aber verschwindet. Dieses Dublett-Paar könnte daher den Pyridin-Wasserstoffen des Cyclophans zugeordnet werden. Durch Anregung mit sichtbarem Licht kommt es zur Elektronenübertragung von den B–B-Bindungen auf die Azopyridine. Ähnlich wie bei der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit Pyrazin (vorgestellt in Kapitel 1.3.3) kann es nach der Reduktion der Linker-Moleküle zur Anlagerung von zwei Triflat-Gegenionen kommen. Das Produkt einer solchen intramolekularen Elektronenübertragung mit anschließender Triflat-Anlagerung ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Hinweise für die Bildung eines solchen und ähnlicher Produkte wurden durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie erhalten. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt neben freien Triflat-Ionen mit einer chemischen Verschiebung von -78.85 ppm drei weitere Signale bei -76.79, -78.33

und  $-78.35$  ppm, die Spezies mit Bor-gebundenen Triflat-Ionen entsprechen. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum konnte lediglich ein schwaches Signal bei  $1.84$  ppm gefunden werden.

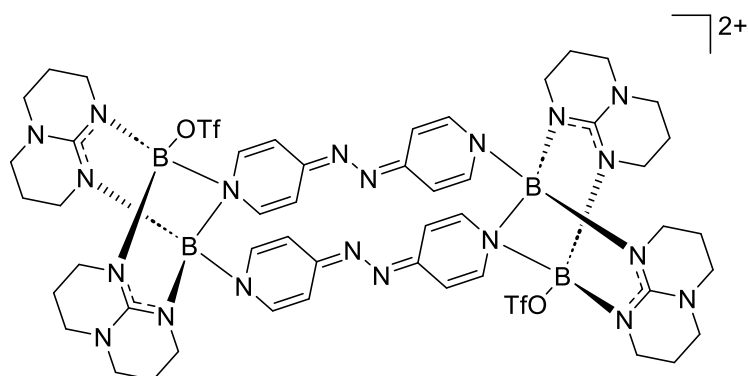


Abbildung 2.12. Produkt eines intramolekularen Elektronentransfers in einem Boracyclophan mit 4,4'-Azopyridin-Linkern und anschließender Triflat-Anlagerung.

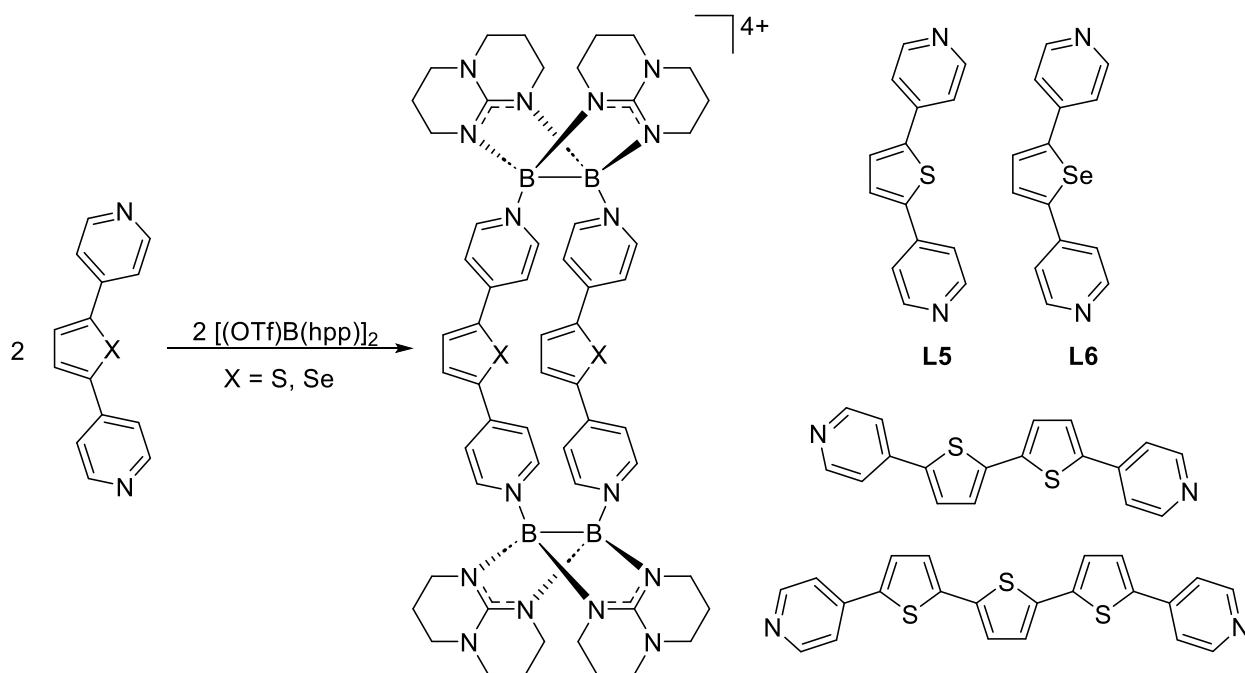
Das bei der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit 4,4'-Azopyridin zunächst gebildete Hauptprodukt zerfällt leicht zu verschiedenen Endprodukten, die im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum beobachtet werden können. Denkbar ist hier beispielsweise die Protonierung der reduzierten Azopyridin-Linker, was zu Hydrazin-Derivaten führt und die Entfärbung der Reaktionslösung erklären kann. Dies steht im Einklang mit den in Abbildung 2.11 gezeigten UV-Vis Spektren. Die Stickstoffatome der Azobindung stellen eine weitere Möglichkeit der Koordination an das Diboran dar. Nebenreaktionen und die Spaltung der Azobindung könnten ebenfalls auf diesen Bindungsmodus zurückzuführen sein. Anhand der gesammelten, analytischen Daten ist die Bildung des Boracyclophans mit anschließender Spaltung der Azobindung durch Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf die Azopyridin-Linker plausibel.

Im weiteren Verlauf sollte daher die Möglichkeit der Spaltung einer Disulfidbindung innerhalb eines Boracyclophans untersucht werden. Durch den Einsatz des Dipyridyl-Linkers 4,4'-Dipyridyldisulfid sollte zunächst das entsprechende Boracyclophan dargestellt werden. Anschließend könnte die Spaltung der Disulfidbindung lichtinduziert eingeleitet werden. Die Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit 4,4'-Dipyridyldisulfid führte allerdings nicht zur Bildung eines Hauptprodukts. Es wurde dagegen der sofortige Zerfall des Diborans unter Freisetzung des protonierten Liganden  $\text{hppH}_2^+$  beobachtet, was durch die Reduktion der Disulfid-Verbindung mit anschließendem Zerfall der oxidierten Diboran-Spezies erklärbar ist. Über die Notwendigkeit der Koordination des Dipyridyldisulfids an das Diboran für die Redoxreaktion kann keine Aussage getroffen werden.

### 2.1.3 Boracyclophane mit elektronenreichen Aromaten

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit sollte die Synthese neuer Boracyclophane auf weniger elektronenarme Dipyridyl-Linker erweitert werden. Die Verbindungen 2,5-Di(4-pyridyl)thiophen (**L5**) und 2,5-Di(4-pyridyl)selenophen (**L6**) stellen geeignete Kandidaten für die Synthese von tetrakationischen Boracyclophanen mit spannenden Redox- und optischen Eigenschaften dar. **L5** und **L6** sind fluoreszente Verbindungen und auch bei der Viologen-Verbindung **L5**(Me)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und den Viologencyclophanen *para*-TExBox<sup>4+</sup> und *para*-SeExBox<sup>4+</sup> (vorgestellt in Kapitel 1.3.2) wird von Fluoreszenzemission berichtet.<sup>[156, 181]</sup> Kombination von **L5** und **L6** mit der elektronenreichen hpp-verbrückten Diboran-Einheit führt daher womöglich zu interessanten optischen Eigenschaften.

**L5** und **L6** können als Abwandlungen des Linkers **L3** (1,4-Di(4-pyridyl)benzol) betrachtet werden. Der Benzolring zwischen den Pyridinen wird mit den elektronenreichen Aromaten Thiophen und Selenophen ersetzt. In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits auf die Kommunikation der beiden Pyridin-Einheiten innerhalb eines Viologens eingegangen. **L3**(Me)<sub>2</sub><sup>2+</sup> zeigt keine Kommunikation der Pyridin-Einheiten, die weitestgehend unabhängige Redoxzentren darstellen und bei gleichem Potential reduziert werden. Die Viologene **L5**(Me)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und **L6**(Me)<sub>2</sub><sup>2+</sup> zeigen dagegen in cyclovoltammetrischen Messungen eine Aufspaltung dieser Zwei-Elektronen-Reduktion in zwei Ein-Elektronen-Prozesse mit Potentialunterschieden von 110 – 130 mV. Unter den drei ExBox-Verbindungen *p*-ExBox<sup>4+</sup>, *p*-TExBox<sup>4+</sup> und *p*-SeExBox<sup>4+</sup> besitzt *p*-ExBox<sup>4+</sup> die negativsten Redoxpotentiale, gefolgt von *p*-TExBox<sup>4+</sup> und *p*-SeExBox<sup>4+</sup>. *p*-ExBox<sup>4+</sup> zeigt zudem die geringste Kommunikation zwischen den Redoxzentren. Die Aufspaltung der Redoxprozesse liegt für TExBox<sup>4+</sup> bei 140 mV und für SeExBox<sup>4+</sup> bei 120 mV.<sup>[156]</sup> Da das ExBox-analoge Boracyclophan **3**<sup>4+</sup> bereits eine wesentlich größere Trennung der Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm zeigt (vergleiche Abschnitt 2.1.1), wird für die Boracyclophane **5**<sup>4+</sup> und **6**<sup>4+</sup>, gezeigt in Schema 2.7, eine noch größere Aufspaltung erwartet. Neben den Verbindungen **L5** und **L6** wurden auch der Dipyridyl-Bisthiophen- und Terthiophen-Linker (siehe Schema 2.7) zur Synthese neuer Boracyclophane getestet.



Schema 2.7. Synthese der Boracyclophane **5(OTf)<sub>4</sub>** mit dem Dipyridylthiophen-Linker **L5** und **6(OTf)<sub>4</sub>** mit dem Dipyridylselenophen-Linker **L6**. Rechts abgebildet sind die in diesem Abschnitt besprochenen Dipyridyl-Linker **L5**, **L6**, 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2'-bithiophen und 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2':5',2''-terthiophen.

Die Synthese von **5(OTf)<sub>4</sub>** erfolgte durch Umsetzung von zwei Äquivalenten [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten **L5** in DCM bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung färbte sich sofort nach Zugabe der Edukte rot. Um einen vollständigen Reaktionsumsatz zu gewährleisten, wurde die Reaktion 18 Stunden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gerührt. Durch Übersichten der Lösung mit *n*-Pentan konnten zwar rote Kristalle in großer Ausbeute erhalten werden, allerdings zeigten diese keine Reflexe bei röntgenkristallografischen Messungen. Neben roten Kristallen wurde beim Kristallisationsprozess ebenfalls ein rotes Öl erhalten, das durch mehrmaliges Lösen und Kristallisieren des Rohprodukts aufwendig entfernt werden musste, was die Ausbeute des Hauptprodukts der Reaktion, das als roter Feststoff erhalten wurde, auf 8% reduzierte.

Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum wird nur ein einziges Signal bei 4.81 ppm erhalten. Es ist damit leicht tieffeldverschoben zum <sup>11</sup>B-NMR Signal von Verbindung **3(OTf)<sub>4</sub>**, das ein Signal bei 4.19 ppm zeigt. Das <sup>19</sup>F-NMR Spektrum zeigt nur die Anwesenheit von freien Triflat-Ionen durch ein Singulett bei -79.21 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum, dargestellt in Abbildung 2.13, werden zwei Dubletts und ein Singulett im aromatischen Bereich mit dem Integralverhältnis 1:1:1 erhalten. Das <sup>13</sup>C-NMR Spektrum zeigt die Anwesenheit nur einer hpp-Spezies an durch Signale bei

21.8, 40.8 und 47.5 ppm und keiner weiteren Signale in diesem Bereich. Alle NMR-spektroskopischen Daten sprechen für die Bildung des gewünschten Boracyclophanes **5**(OTf)<sub>4</sub>. Analog zu **3**(OTf)<sub>4</sub> und **4**(OTf)<sub>4</sub> konnte auch hier das Tetrakation **5**<sup>4+</sup> mit einer unterschiedlichen Anzahl assoziierter Triflat-Ionen im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum beobachtet werden. Die Isotopenmuster zeigen eindeutig das Vorliegen eines Tetrakations mit vier Boratomen. Es kann daher trotz fehlender Kristallstruktur davon ausgegangen werden, dass das Boracyclophan **5**(OTf)<sub>4</sub> isoliert wurde.

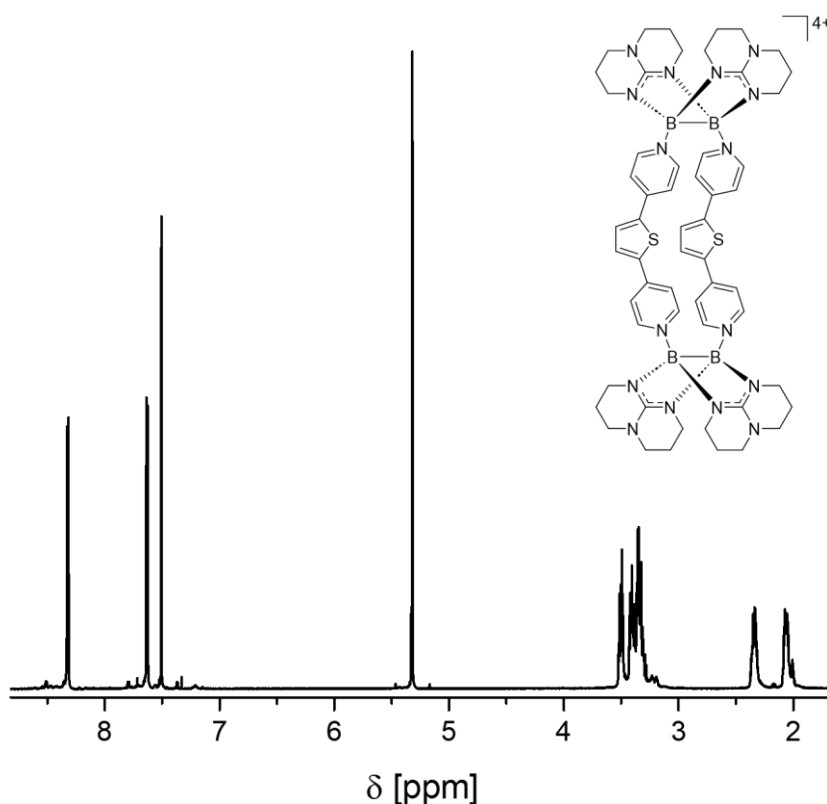


Abbildung 2.13. <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **5**(OTf)<sub>4</sub> in DCM-*d*<sub>2</sub>.

Aufgrund der geringeren Symmetrie des Linkers **L5** können bei der Reaktion von [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> mit **L5** zwei Konformere gebildet werden, ein coplanares Konformer, bei dem beide **L5**-Einheiten dieselbe Ausrichtung besitzen, und ein nicht-coplanares Konformer, bei dem eine **L5**-Einheit um 180° um seine lange Achse gedreht ist. Die Schwefelatome der Thiophene zeigen also in entgegengesetzte Richtungen. DFT-Rechnungen ergaben, dass das coplanare Konformer mit  $\Delta G = -6.16$  kJ/mol bei 273.15 K und 1 atm thermodynamisch begünstigt ist. Aufgrund des in den Boracyclophanen für gewöhnlich geringen  $\pi$ - $\pi$ -Abstands

zwischen den Viologen-Einheiten und der Spannung, die bei einer Rotation einer **L5**-Einheit im geschlossenen Cyclophan auftreten würde, ist eine einfache Umwandlung der Konformere ohne kurzzeitigen Bindungsbruch nicht vorstellbar. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren kann allerdings nur eine Spezies beobachtet und nicht zwischen verschiedenen Konformeren unterschieden werden. Abbildung 2.14 zeigt die berechneten Minimumstrukturen von  $5^{4+}$  sowie das HOMO und LUMO der Verbindung.

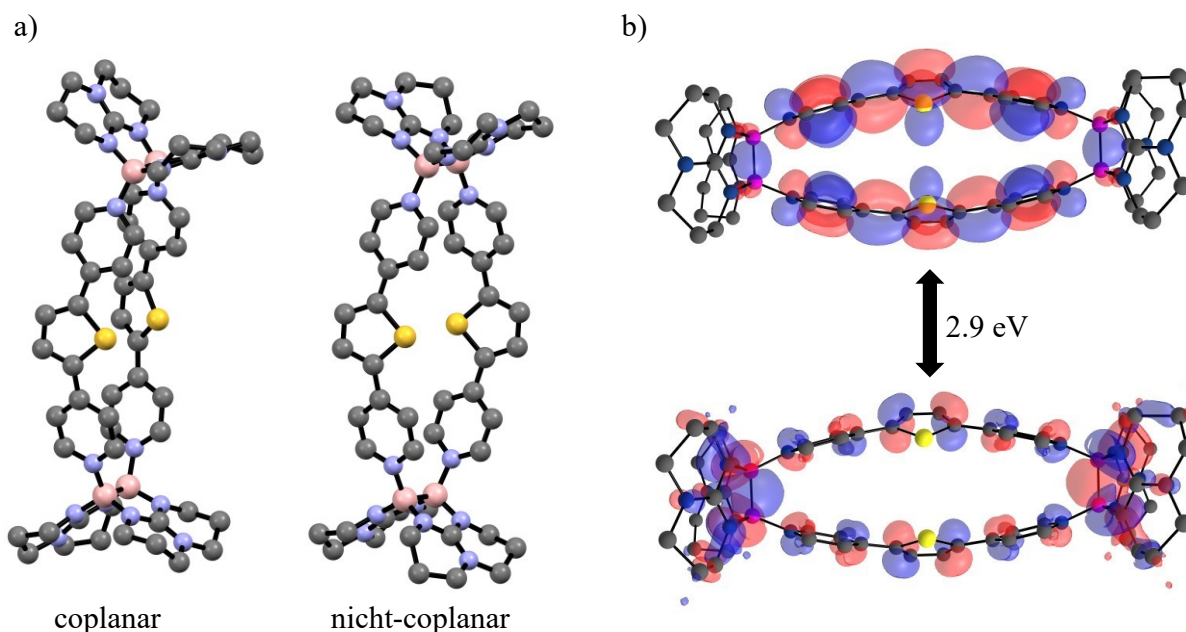


Abbildung 2.14. a) Minimumstrukturen der coplanaren und nicht-coplanaren Konformation von  $5^{4+}$  erhalten durch DFT-Rechnung mit B3LYP+D3/def2-TZVP. b) Visualisierung des mit DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) erhaltenen HOMO-LUMO-Übergangs von coplanarem  $5^{4+}$ .

Die Einbindung des Linkers **L5** in die Cyclophanstruktur führt zur vollständigen Löschung seiner Fluoreszenz. Im Gegensatz zu den Cyclophanen  $1^{4+}$  bis  $4^{4+}$  zeigt das HOMO von  $5^{4+}$  einen relativ hohen Beitrag der  $\pi$ -Orbitale von **L5**. Durch die Beimischung von Orbitalen der Diboran-Einheit kann nicht mehr von einfachen  $\pi$ - $\pi$ -Übergängen ausgegangen werden. Als Folge hiervon wird die Fluoreszenz gelöscht. Das UV-Vis Spektrum von  $5(\text{OTf})_4$  (Abbildung 2.15) zeigt eine Bande bei 354 nm, die analog zu den bisher besprochenen Cyclophanen einem Elektronenübergang mit  $\pi$ - $\pi^*$ -Charakter zugeordnet wird. Eine weitere Bande tritt mit einem Maximum bei 408 nm auf und ist damit für die rote Farbe der Verbindung verantwortlich. Diese Bande kann dem HOMO-LUMO-Übergang zugeordnet werden. Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke beträgt 2.87 eV, was einer Wellenlänge von 432 nm entspricht und in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert ist.

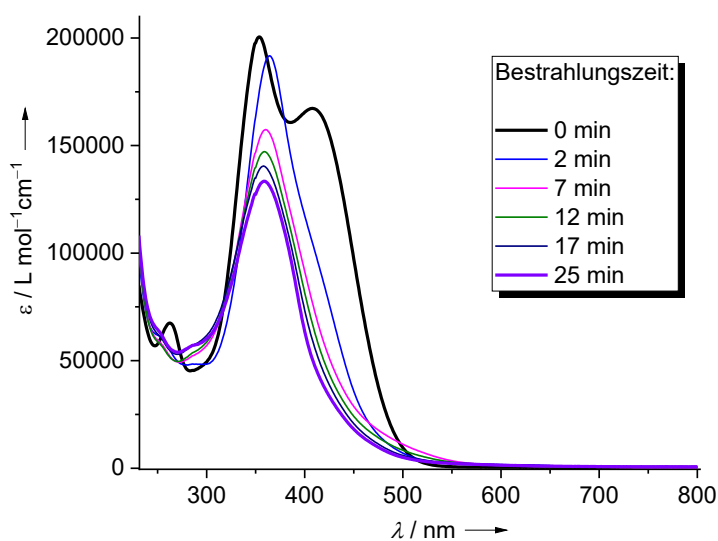


Abbildung 2.15. UV-Vis Spektrum von  $5(\text{OTf})_4$  in DCM bei Raumtemperatur vor und nach Breitbandbestrahlung mit sichtbarem Licht.

Allerdings kann bei diesem HOMO-LUMO-Übergang nicht mehr von einem einfachen Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Thiophen-erweiterten Viologen-Einheiten ausgegangen werden aufgrund der bereits gezeigten Beimischung von  $\pi$ -Orbitalen der Linker-Moleküle **L5** zum HOMO. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Cyclophanen zeigt  $5^{4+}$  auch eine große Lichtempfindlichkeit. Die Synthese der Verbindung wurde daher unter Lichtausschluss durchgeführt. Durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht kommt es zur Abnahme der Charge-Transfer-Bande und nach wenigen Minuten zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Die  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande wird nur leicht verschoben. Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Zerfall eines Cyclophans mit 4,4'-Azopyridin-Linkern gemacht (vergleiche Abschnitt 2.1.2). Neben diesen beiden für die Boracyclophane charakteristischen Banden wird im UV-Vis Spektrum von  $5(\text{OTf})_4$  eine weitere Bande bei 262 nm gefunden, die ebenfalls nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht verschwindet. Eine mögliche Erklärung für den Zerfall der Verbindung ist die Bildung von reaktiven Radikal-Spezies durch Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf die Viologen-Einheiten. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit von  $5(\text{OTf})_4$  konnten keine cyclovoltammetrischen Messungen durchgeführt werden.

Neben **L5** wurden auch der Bisthiophen- und der Terthiophen-Linker, gezeigt in Schema 2.7, zur Synthese von Boracyclophanen getestet. Die Reaktion des Dipyridyl-Bisthiophens mit einem Äquivalent  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  in DCM bei Raumtemperatur zeigte sofort den erwarteten, roten Farbumschlag, der auf die Bindung der Pyridine an die Diboran-Einheiten schließen lässt.

Allerdings trat bereits nach zehn Minuten eine deutliche Entfärbung ein. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen ein Produktgemisch ohne klares Hauptprodukt und die Bildung des freien Liganden  $\text{hppH}_2^+$ , was den Zerfall des hpp-stabilisierten Diborans bedeutet. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der hier beobachteten Entfärbung der Lösung ist anzunehmen, dass nicht das Boracyclophan gebildet wurde, sondern mono- oder dikationische Vorstufen, die sich direkt nach Zusammengabe der Edukte bilden und daraufhin zur Zersetzung neigen. Auch die Reaktion des Terthiophen-Linkers mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  zeigt zunächst eine starke Rotfärbung und die Bildung eines roten Niederschlags. NMR-Spektroskopische Messungen waren aufgrund der schlechten Löslichkeit des Niederschlags in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln nicht möglich. Die Bildung von kationischen Produkten mit großen, unpolaren Terthiophen-Einheiten führt zu einer widersprüchlichen Löslichkeit. Es konnte kein geeignetes Lösungsmittel zur Untersuchung dieser Reaktion gefunden werden. Die Synthese von Boracyclophanen mit Oligothiophen-Einheiten wurde daher nicht weiter untersucht.

Als nächstes wurde der Linker **L6** (2,5-Di(4-pyridyl)selenophen) zur Synthese eines Boracyclophans verwendet. Die Synthese erfolgte durch Umsatz von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L6** im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in DCM unter Lichtausschluss. Direkt nach Zusammengabe der Edukte färbte sich die Reaktionslösung grün und die Bildung eines schwarzen Feststoffs konnte beobachtet werden. Ähnliches wurde bereits bei der Synthese von  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$  beobachtet und deutet auf die Bildung von radikalischen Intermediaten hin.<sup>[8]</sup> Aufgrund der Kurzlebigkeit dieses Zustands konnten keine radikalischen Spezies durch ESR-Spektroskopie detektiert werden. Nach kurzer Zeit verschwand die grüne Färbung und der schwarze Niederschlag und eine klare, orangerote Lösung wurde erhalten. Aufgrund der Analogie zur Synthese von  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$  kann aber davon ausgegangen werden, dass auch die Bildung von  $\mathbf{6}(\text{OTf})_4$  über radikalische Zwischenstufen verläuft. Durch Übersichten einer DCM-Lösung des Rohprodukts mit *n*-Pentan konnten rote Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Bei den Kristallen handelte es sich um die gewünschte Boracyclophanverbindung  $\mathbf{6}(\text{OTf})_4$ .



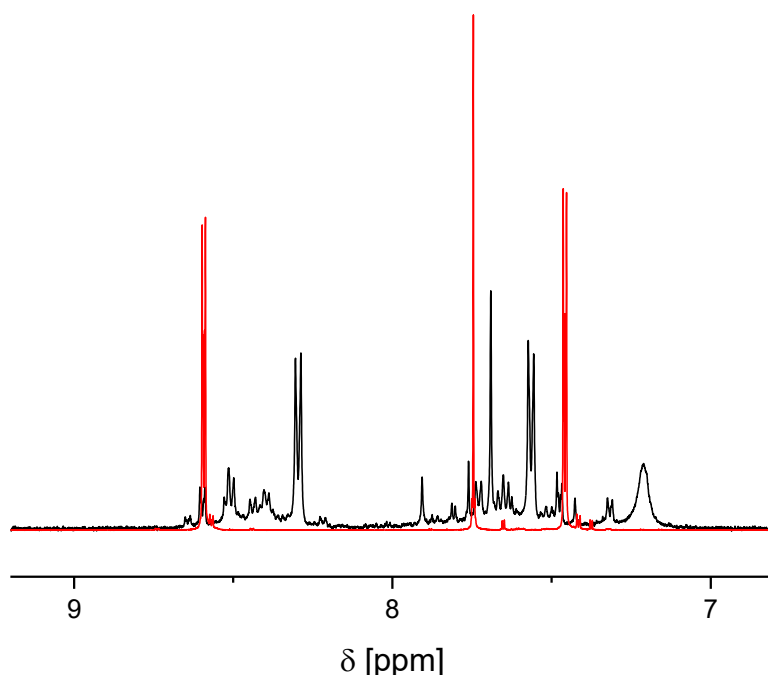


Abbildung 2.16. )  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L6** in  $\text{DCM-}d_2$  (schwarz);  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **L6** in  $\text{DCM}$  (rot) (nur die aromatische Region von  $\delta = 7.0$  bis  $9.0$  ppm ist gezeigt).

Allerdings kam es auch hier zur Bildung eines roten Öls, das nicht von den Kristallen getrennt werden konnte.  $\mathbf{6}(\text{OTf})_4$  konnte daher nicht in Reinform isoliert werden. Abbildung 2.16 zeigt einen Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums der Reaktionslösung nach einem Tag Reaktionszeit. Zum Vergleich ist auch das Spektrum des Edukts **L6** dargestellt. Infolge der Produktbildung kommt es zu einer starken Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale von **L6**. Es wird ein Hauptprodukt erhalten mit zwei Dubletts bei 8.3 und 7.6 ppm und einem Singulett bei 7.69 ppm. Aufgrund der Symmetrie des gebildeten Hauptprodukts ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um das Cyclophan  $\mathbf{6}^{4+}$  handelt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum konnte kein Signal erhalten werden. Die Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Allerdings ist bereits von der Synthese von  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$  bekannt, dass sich größere, höher geladene Boracyclophane bilden können. So wurde bei der Synthese von  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$  ein zyklisches, oktakationisches, formales Dimer von  $\mathbf{1}^{4+}$  als Nebenprodukt identifiziert.<sup>[8, 184]</sup> Auch bei der Synthese von  $\mathbf{6}(\text{OTf})_4$  könnten solche Nebenprodukte entstehen.

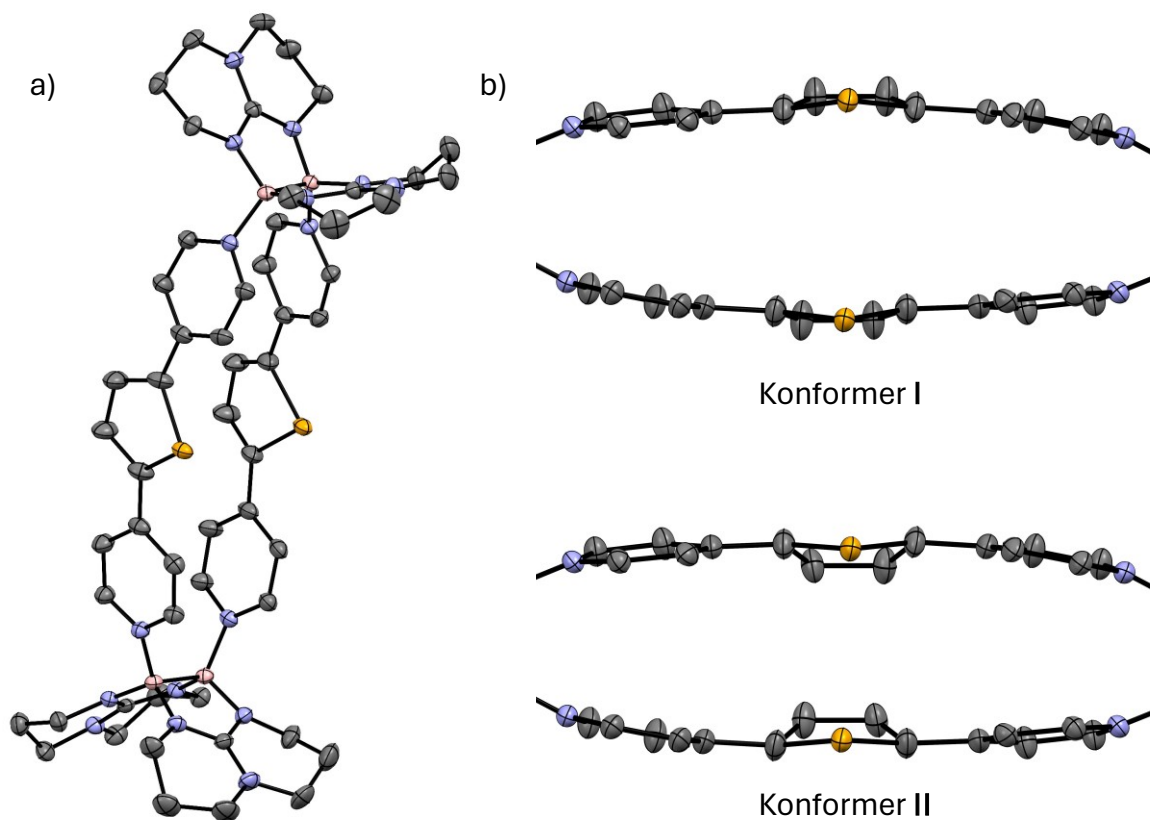


Abbildung 2.17. a) Molekülstruktur von  $6(OTf)_4$ . Es ist nur das Kation  $6^{4+}$  gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Ausfenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. b) Ausschnitt der beiden Konformere, gefunden in der Elementarzelle von  $6(OTf)_4$ .

Die Festkörperstruktur von  $6(OTf)_4$  ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Sie zeigt die erwartete Cyclophanstruktur mit intakten B–B-Bindungen mit einer Bindungslänge von 1.730(4) Å. Obwohl DFT-Rechnungen einen Unterschied der freien Enthalpie von lediglich 0.81 kJ/mol zwischen den Konformeren mit coplanaren und nicht-coplanaren Selenophen-Einheiten ergaben, wurden nur Moleküle mit coplanaren Selenophenen im Festkörper gefunden. Dennoch enthielten die Elementarzellen der Kristallstruktur zwei verschiedene Konformere. In beiden Fällen liegen zwar coplanare Selenophen-Einheiten vor, doch deren relative Ausrichtungen unterscheiden sich. Abbildung 2.17b zeigt einen Vergleich der beiden Konformere I und II. In Konformer I, das 60% der Elementarzellen besetzt, zeigen die Selenatome im Selenophenring voneinander weg mit einem Se–Se-Abstand von 4.326(5) Å. Im Konformer II, das zu 40% vorliegt, sind die Selenatome zueinander gerichtet mit einem wesentlich kürzeren Se–Se-

Abstand von 4.051(6) Å. Mit Innenwinkelsummen der Fünfecke von 536° für **I** und 531° für **II** besitzt das Konformer **II** eine stärkere Verzerrung der Selenophenringe. Die Begünstigung dieser starken Verzerrung kann durch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Selenatomen aufgrund des geringen Se–Se-Abstands erklärt werden. Attraktive Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen sind in der Literatur bereits bekannt und können eine Stärke von 2-9 kJ/mol besitzen, wodurch sie durchaus vergleichbar mit den geläufigeren Wasserstoffbrücken sind.<sup>[189]</sup>

Die Torsionswinkel zwischen den Pyridin-Ringen und dem Selenophen-Ring in **I** liegen bei nur 4-10°. Daher sollte eine wesentlich bessere Überlappung der  $\pi$ -Orbitale zwischen den aromatischen Ringen möglich sein als bei **3**<sup>4+</sup>. Hier wurde ein Torsionswinkel von bis zu 28° zwischen den aromatischen Ringen gemessen. Es ist in **6**<sup>4+</sup> daher eine bessere Kommunikation zwischen den Pyridin-Einheiten, die als Redoxzentren wirken, zu erwarten als bei **3**<sup>4+</sup> und damit auch eine größere Separation der Redoxpotentiale im Cyclovoltammogramm. Da **6**(OTf)<sub>4</sub> nicht in Reinform isoliert werden konnte, wurde auf weitere Analytik verzichtet. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass bei **6**(OTf)<sub>4</sub> wie bereits bei **5**(OTf)<sub>4</sub> keine Fluoreszenz mehr beobachtet wird.

### 2.1.4 Synthese und Eigenschaften von Diboran-Kationen mit Dipyridyl-Liganden

Bei der Synthese der Boracyclophane können durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie verschiedene Neben- und Zwischenprodukte beobachtet werden. Es ist eine schrittweise Bildung der Cyclophan-Verbindungen über mono-, di- und trikationische Zwischenstufen anzunehmen.

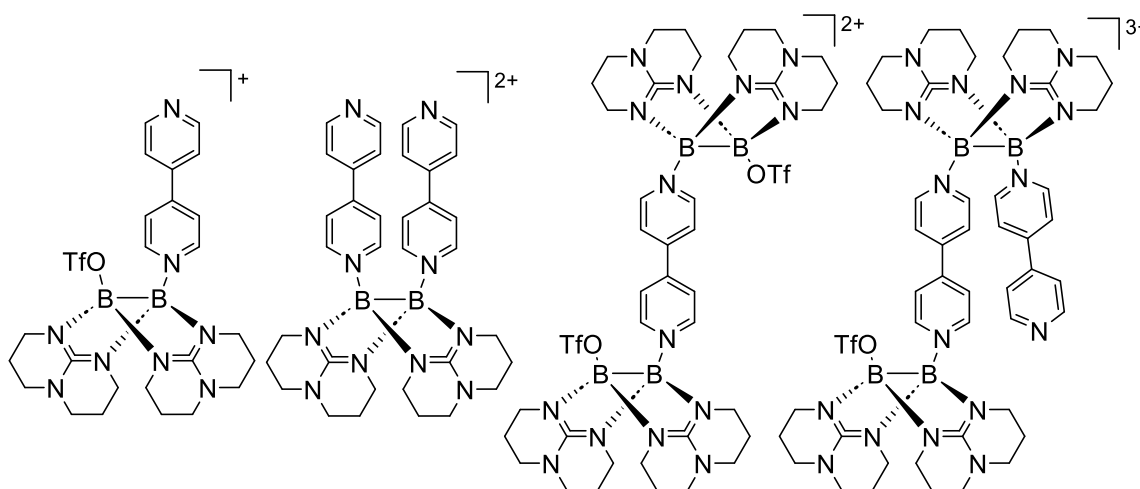
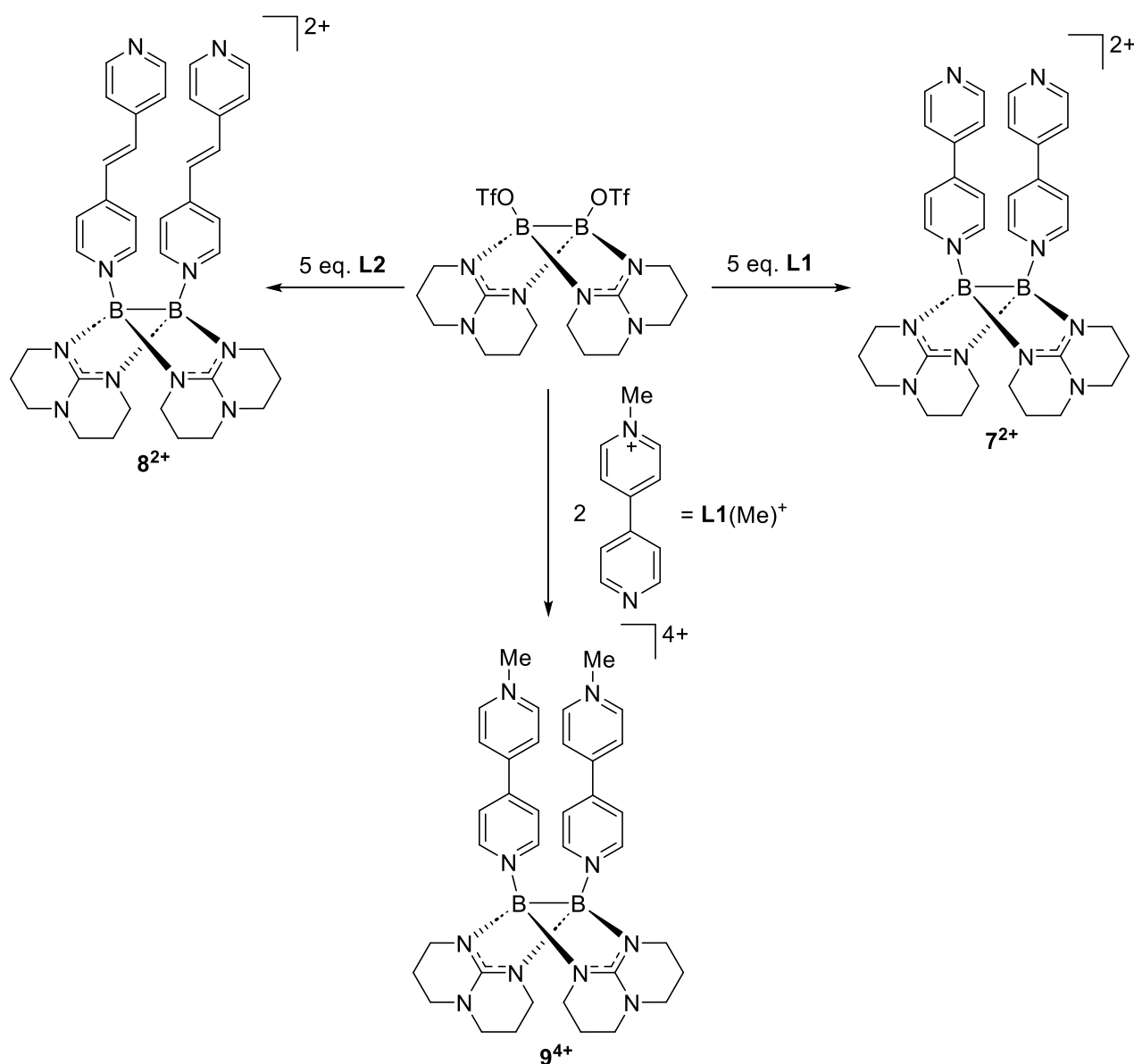


Abbildung 2.18. Mögliche mono-, di-, und trikationische Zwischenstufen bei der Synthese von **1**(OTf)<sub>4</sub>.

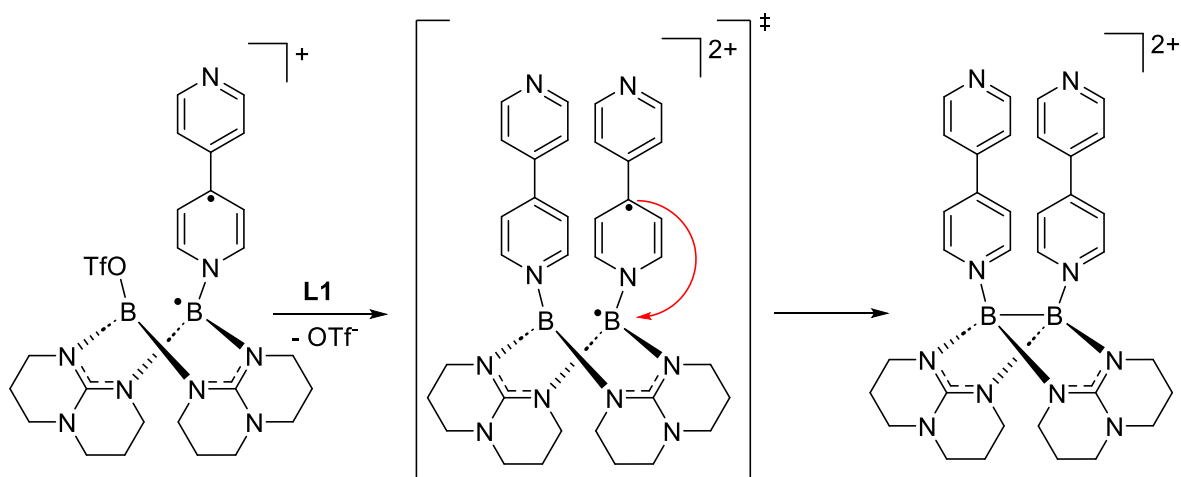
Bei der Bildung der Cyclophane mit **L1** und **L6** kommt es zusätzlich zu radikalischen Zwischenprodukten, die vermutlich durch Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf die Linker-Moleküle innerhalb dieser mono-, di- und trikationischen Spezies gebildet werden. Andere Cyclophane wie **3**<sup>4+</sup> und **4**<sup>4+</sup> zeigen keine radikalischen Vorläufer. Deren Bildung kann daher als schrittweise Substitution von Triflat-Ionen an den Diboran-Einheiten angenommen werden. Die Isolierung solcher Zwischenstufen kann ein besseres Verständnis über die Bildung der Boracyclophane ermöglichen. Es wurde daher zunächst versucht, dikationische Diborane mit einer Diboran-Einheit und zwei Dipyridyl-Linkern herzustellen.



Schema 2.8. Synthesestrategien der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen **7**(OTf)<sub>2</sub>, **8**(OTf)<sub>2</sub> und **9**(OTf)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>.

Verwendet wurde hierfür, analog zur Synthese der Cyclophane, das Triflat-substituierte Diboran  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  sowie die Dipyridyl-Verbindungen **L1** und **L2**. Neben den in Schema 2.8 gezeigten „offenen“ Dikationen  $7^{2+}$  und  $8^{2+}$  wird in diesem Kapitel auch die Synthese und Chemie einer „offenen“ tetrakationischen Struktureinheit  $9^{4+}$  vorgestellt. Die Untersuchung solcher mit den Boracyclophanen eng verwandter Strukturen ermöglicht einen tieferen Einblick in die intramolekularen Wechselwirkungen solcher Verbindungen, wie die Kommunikation von Redoxzentren innerhalb einer Viologen-Einheit oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Viologen-Einheiten.

Die Synthese von  $7(\text{OTf})_2$  und  $8(\text{OTf})_2$  gelang durch Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit einem großen Überschuss des jeweiligen Dipyridyl-Liganden. Dadurch kam es überwiegend zur Absättigung der zwei Koordinationsstellen des Diborans durch die freien Liganden, was die Bildung anderer Produkte unterdrückt. Die Verbindungen  $7(\text{OTf})_2$  und  $8(\text{OTf})_2$  wurden NMR-spektroskopischen Messungen zufolge als Hauptprodukt erhalten. Dennoch wurden in kleinen Mengen auch die entsprechenden Boracyclophane und andere Nebenprodukte gefunden, was eine aufwendige Aufreinigung und einen großen Ausbeuteverlust mit sich trug.  $7(\text{OTf})_2$  wurde in einer Ausbeute von 18% isoliert. Die Umsetzung der Edukte erfolgte in DCM bei Raumtemperatur. Zu Beginn erfolgte ein grüner Farbumschlag, wie er auch bei der Synthese des Boracyclophans  $1^{4+}$  auftritt. Es folgt ein langsamer Farbumschlag zu orange. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass es auch bei der Synthese von  $7(\text{OTf})_2$  zur Bildung eines radikalischen Intermediats kommt. Hierbei muss es sich um das monokationische Addukt aus einem Molekül  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und einem **L1**-Molekül handeln, bei dem ein Elektron von der B–B-Bindung auf den **L1**-Liganden übertragen wurde.



Schema 2.9. Schematische Darstellung des vermuteten Mechanismus der Bildung von  $7^{2+}$  über ein radikalisches Monokation.

Anlagerung eines zweiten **L1**-Moleküls an das andere Boratom führt dann zum Rückfall des Elektrons in die B–B-Bindung. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 2.9 skizziert.

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der isolierten Verbindung zeigt vier Signale bei 8.82, 8.28, 7.86 und 7.59 ppm, was die unsymmetrische Substitution des Liganden **L1** beweist. Die komplexe Aufspaltung der hpp-Multipletts bei etwa 3.3 und 2.1 ppm deutet auf eine intakte hpp-verbrückte Diboran-Einheit hin. Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 48.1, 40.9 und 22.4 ppm, die den hpp-Liganden zugeordnet werden können, und die Abwesenheit weiterer Signale in diesem Bereich zeigt die symmetrische Substitution der Diboran-Einheit. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wird dementsprechend nur ein einziges Signal bei 3.57 ppm beobachtet. Es unterscheidet sich damit kaum vom  $^{11}\text{B}$ -NMR Signal des Cyclophans **14**<sup>+</sup>. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt die vollständige Substitution aller vorhandenen Triflat-Ionen. Im HR-ESI<sup>+</sup> Massenspektrum von **7**(OTf)<sub>2</sub> können zwei Signale gefunden werden, das Monokation [**7**(OTf)]<sup>+</sup> bei  $m/z = 759.3141$  und das Dikation bei  $m/z = 305.1809$ . Das Isotopenmuster beweist die Anwesenheit von zwei Boratomen und die Ladungszahl des Kations **7**<sup>2+</sup>.

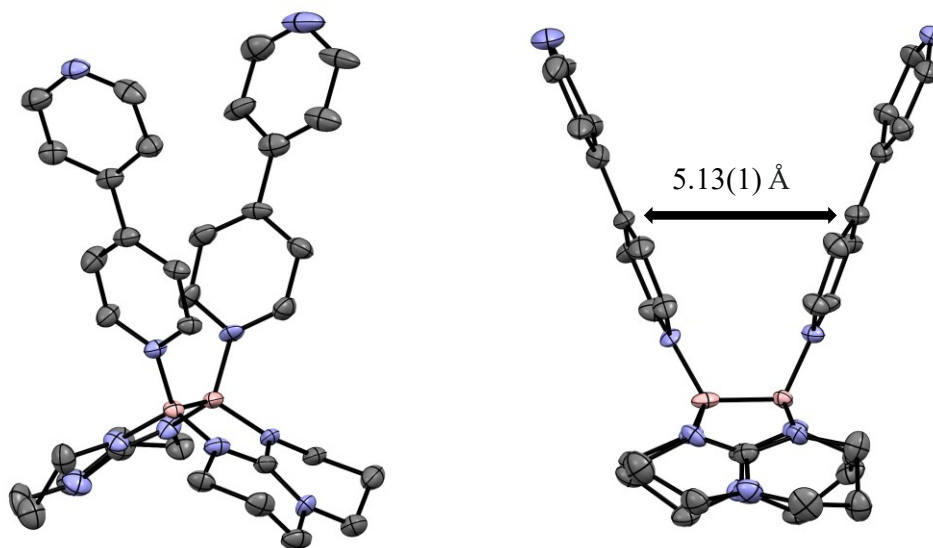


Abbildung 2.19. Molekülstruktur von **7**(OTf)<sub>2</sub> (zwei Perspektiven). Es ist nur das Kation **7**<sup>2+</sup> gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Zur Kristallstruktur-Analyse geeignete Kristalle konnten durch Überschichten einer DCM-Lösung von **7**(OTf)<sub>2</sub> mit *n*-Pentan erhalten werden. Die erwartete Struktur konnte dadurch bestätigt werden. Mit einem B–B-Abstand von 1.70(1) Å liegt eine intakte B–B-

Bindung vor. Der Abstand der **L1**-Einheiten ist größer als im Cyclophan **1**<sup>4+</sup> mit 5.13(1) Å zwischen den quartären Kohlenstoffen der Pyridin-Gruppen und 8.45(1) Å zwischen den ungebundenen Pyridin-Stickstoffatomen. Die Torsion zwischen den Pyridinringen in Verbindung **7**<sup>2+</sup> liegt bei 11.9° bis 19.2° und ist damit geringer als die in der Festkörperstruktur gefundenen Verdrehungen der Pyridinringe im Cyclophan **1**<sup>4+</sup> von 18.8° bis 26.9°. [8] Die höhere Torsion innerhalb der Viologen-Einheit im Cyclophan **1**<sup>4+</sup> kann auf die gespannte Struktur der Verbindung zurückgeführt werden. Die BBN-Bindungswinkel zwischen der B–B-Bindung und den Pyridin-Liganden liegen im Cyclophan bei 115.0° bis 116.4° und in der offenen Struktur von Verbindung **7**<sup>2+</sup> bei 115.9(6)° und 118.3(6)°. Die Bindungswinkel im offenen Molekül sind damit nur geringfügig höher als im geschlossenen Cyclophan.

Im Cyclovoltammogramm (Abbildung 2.20) wurden zwei Ein-Elektronen-Übertragungen gefunden, die mit Potentialen bei -1.68 und -1.77 V nur leicht unterschiedlich sind. Die Potentiale sind im Vergleich zu **1**(OTf)<sub>4</sub> erwartungsgemäß signifikant niedriger. Die Aufspaltung der Redoxprozesse von 90 mV zeigt, dass eine schwache, elektronische Kopplung zwischen den **L1**-Einheiten in der dikationischen Form **7**<sup>2+</sup> besteht. Beim Cyclophan **1**(OTf)<sub>4</sub> wurde eine etwas ähnliche Potentialdifferenz von 70 mV zwischen den ersten beiden Reduktionen sowie eine größere Differenz von 590 mV zur dritten Reduktion gefunden. In Abschnitt 2.1.1 wurden bereits die beiden Möglichkeiten der Kommunikation der Pyridin-Redoxzentren in den Cyclophanen diskutiert. Zum einen können die Pyridin-Einheiten innerhalb einer Viologen-Einheit kommunizieren, zum anderen können die Redoxzentren aber auch über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Viologen-Einheiten kommunizieren. In Verbindung **7**(OTf)<sub>2</sub> kann die schwache Aufspaltung im Cyclovoltammogramm nur auf zweiteres, also einer elektronischen Kopplung zwischen den beiden Ligand-Molekülen **L1**, zurückgeführt werden. Die kleinere Potentialdifferenz von 70 mV im Cyclovoltammogramm von **1**(OTf)<sub>4</sub> sollte dementsprechend ebenfalls durch die Kopplung zwischen den Viologen-Einheiten entstehen, die große Potentialdifferenz von 590 mV also durch Kommunikation innerhalb einer Viologen-Einheit. Im Cyclovoltammogramm von **7**(OTf)<sub>2</sub> tritt zusätzlich eine irreversible Oxidation bei einem Potential von 0.89 V auf, die mit der Oxidation der B–B-Bindung erklärbar ist. Im Gegensatz hierzu wurde eine solche Oxidation bei keinem Cyclophan im untersuchbaren Potentialbereich beobachtet.

Die optischen Eigenschaften von **7**(OTf)<sub>2</sub> werden an späterer Stelle in diesem Abschnitt diskutiert.

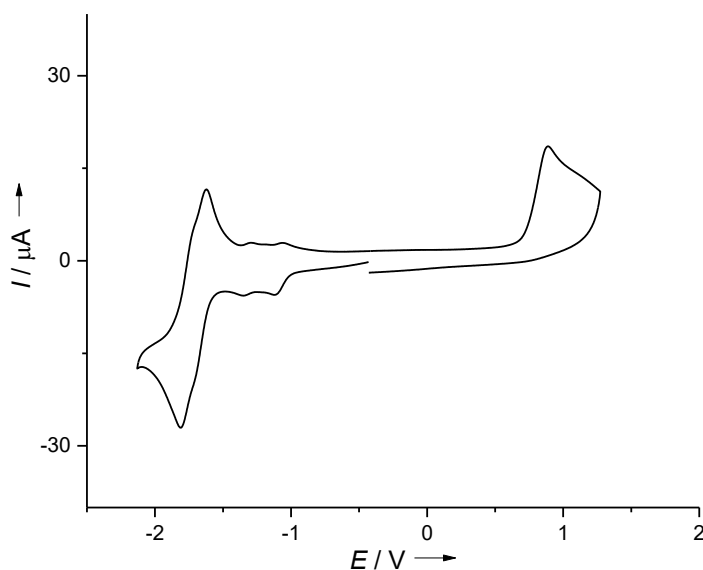
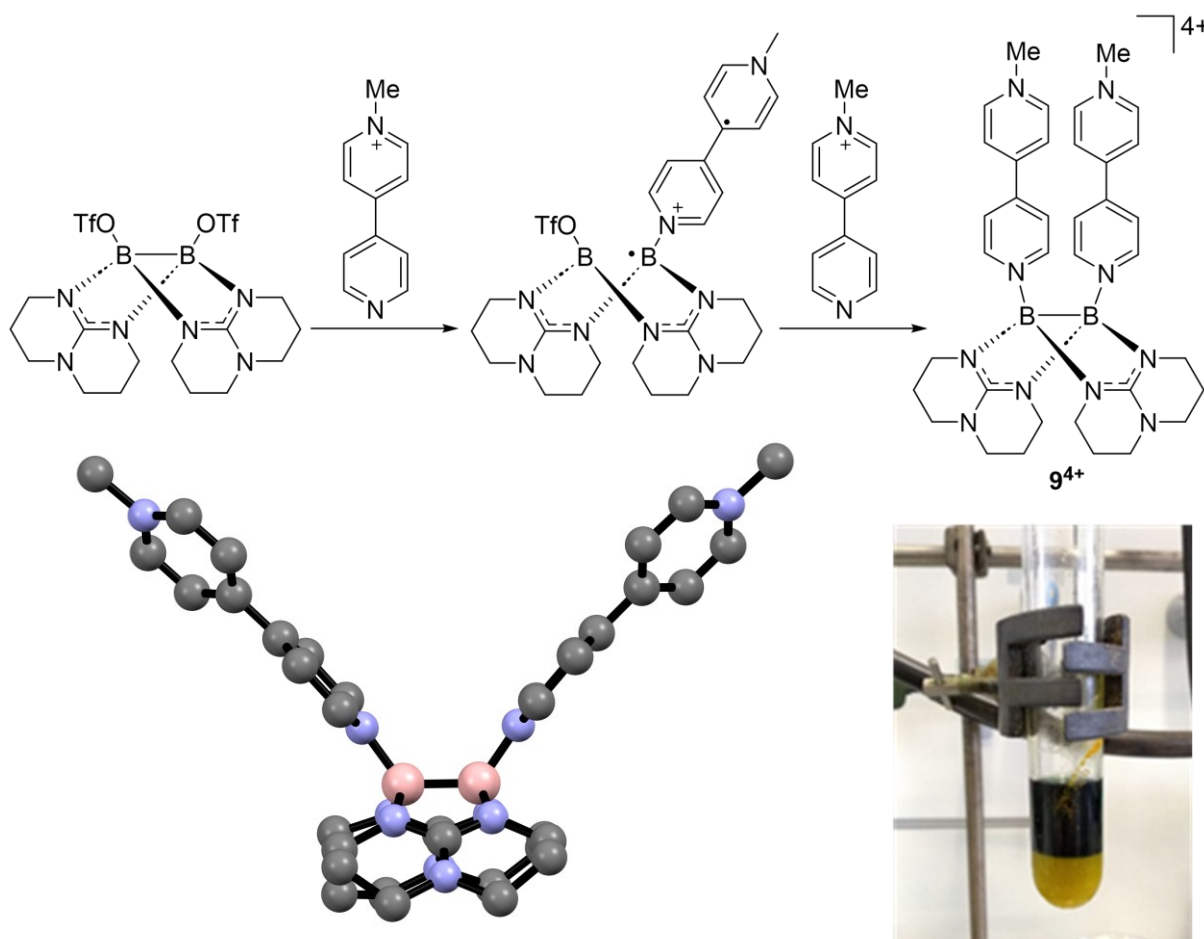


Abbildung 2.20. Cyclovoltammogramm von  $7(\text{OTf})_2$  in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

Neben der offenen dikationischen Verbindung  $7(\text{OTf})_2$ , die als Vergleich zum Boracyclophan  $1^{4+}$  dient, wurde auch die Verbindung  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  synthetisiert, um als offener, tetrakationischer Vergleich zu fungieren.  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  konnte nach Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit einfach N-methyliertem Bipyridin  $[\text{L1}(\text{Me})]\text{I}$  in einer Ausbeute von 76% isoliert werden. Direkt zu Beginn der Reaktion in DCM tritt ein intensiver Farbumschlag zu türkisgrün statt und  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  fällt als gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Die türkisgrüne Farbe kann auf radikalische Spezies zurückgeführt werden, die mit einem ESR-Signal bei  $g = 2.0035$  nachgewiesen werden konnten. Dabei kann es sich entweder um den einfach reduzierten Liganden  $\text{L1}(\text{Me})$  handeln oder (ähnlich dem Mechanismus in Schema 2.9) um ein einfach substituiertes Diboran. Die Asymmetrie im Diboran bewirkt dann einen Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf den Pyridin-Liganden. Es konnten keine Kristalle von  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  erhalten werden. In Schema 2.10 ist daher die durch DFT-Rechnung erhaltene Minimumstruktur von  $9^{4+}$  abgebildet. Die Bildung von  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  zeigt vier Dubletts im aromatischen Bereich, was die unsymmetrische Substitution des  $\text{L1}$ -Liganden zeigt. Ein Singulett bei 4.36 ppm kann der Methylgruppe zugeordnet werden. Die Signale der hpp-Liganden zeigen eine intakte Diboran-Einheit. Durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie konnte die vollständige Substitution der Triflat-Ionen bewiesen werden. Nur ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR



Spektrum bei 3.70 ppm wurde erhalten, was die symmetrische Substitution am Diboran beweist. Im Vergleich zum Dikation  $7^{2+}$  und dem Cyclophan  $1^{4+}$  ist es leicht tieffeldverschoben. Im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum wurden  $9^{4+}$  zusammen mit zwei Iodid-Ionen oder einem Triflat- und einem Iodid-Ion als dikationische Fragmente bei  $m/z = 447.1763$  ( $9I_2^{2+}$ ) und  $458.1323$  ( $9(OTf)I^{2+}$ ) detektiert.



Schema 2.10. Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von  $9^{4+}$ ; Minimumstruktur von  $9^{4+}$  erhalten durch DFT-Rechnung mit B3LYP+D3/def2-TZVP; Bild: Reaktionsmischung von  $[(OTf)B(hpp)]_2$  und zwei Äquivalenten  $[L1(Me)]I$  in DCM nach 24 Stunden.

In der berechneten Struktur von  $9^{4+}$  beträgt der Abstand der quartären Kohlenstoffe der Bor-gebundenen Pyridine 7.346 Å und ist somit wesentlich größer als im Dikation  $7^{2+}$ . Der Abstand der methylierten Stickstoffatome beträgt sogar 13.569 Å. Diese große Aufweitung der offenen Struktur ist auf die Coulomb-Abstoßung der zusätzlichen positiven Ladung der Methylpyridinium-Einheiten zurückzuführen. Der große Abstand zwischen den  $\pi$ -Ebenen sollte in einer Verringerung der Kommunikation zwischen den beiden Viologen-Einheiten resultieren.

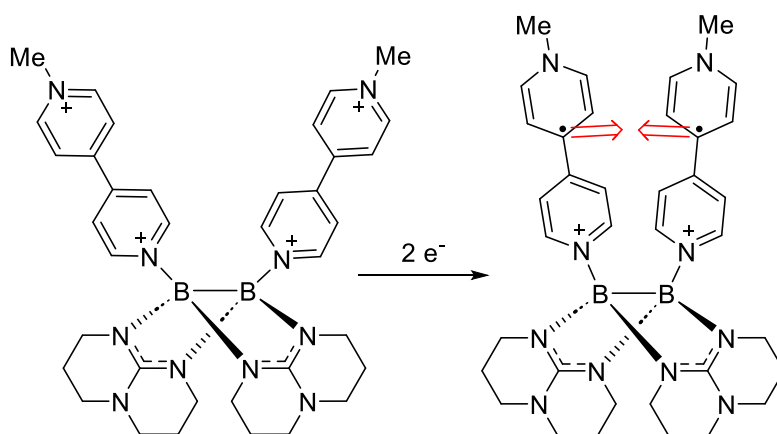
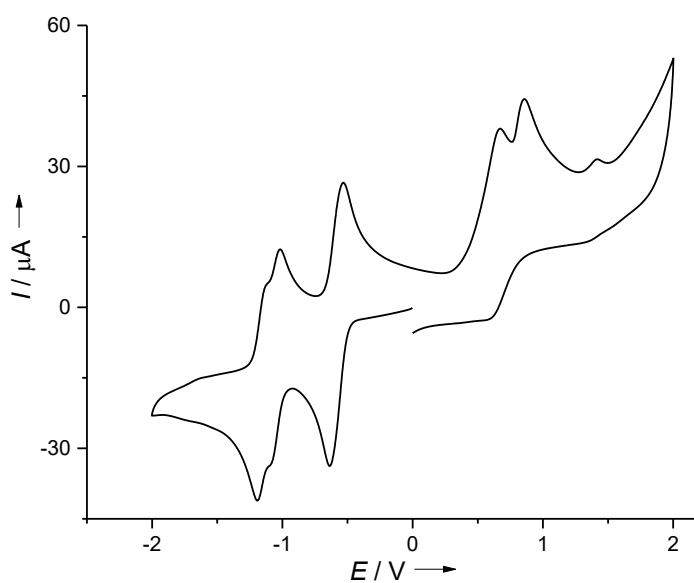


Abbildung 2.21. Cyclovoltammogramm von  $\mathbf{9}(\text{OTf})_2\text{I}_2$  in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ; schematische Darstellung der Zwei-Elektronen-Reduktion von  $\mathbf{9}^{4+}$ , die mit einer Verringerung des  $\pi$ - $\pi$ -Abstands der Viologen-Einheiten einhergeht.

Tatsächlich beobachtet man bei cyclovoltammetrischen Messungen zunächst eine Zwei-Elektronen-Reduktion ohne jegliche Aufspaltung dieses Redoxprozesses bei einem Potential von -0.58 V. Durch die besonders elektronenarmen Methylpyridinium-Einheiten ist das Potential recht hoch im Vergleich zu  $\mathbf{7}(\text{OTf})_2$  und  $\mathbf{1}(\text{OTf})_4$ . Die zweite Zwei-Elektronen-Reduktion vom Dikation zur neutralen Spezies wird bei etwa -1.1 V beobachtet und ist leicht aufgespalten in zwei Ein-Elektronen-Reduktionen mit einer Differenz von 90 mV. Die Abwesenheit einer solchen Aufspaltung bei der ersten Reduktion zeigt ihre Abhängigkeit vom Abstand zwischen den  $\pi$ -Systemen und schließt die Beteiligung der B–B-Bindung an der

Kommunikation zwischen den Viologen-Einheiten aus. Nach zweifacher Reduktion (wobei erwartet wird, dass die Methylpyridinium-Einheiten reduziert und Diradikale erhalten werden) kann sich dieser Abstand wegen fehlender Coulomb-Abstoßung verringern und es kommt zur Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme, was sich in der Aufspaltung der zweiten Zwei-Elektronen-Reduktion bemerkbar macht. Die Größe der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kann anhand dieser Aufspaltung abgeschätzt werden. Mit 90 mV ist sie gleich der Aufspaltung, beobachtet bei der Reduktion von  $7^{2+}$  zur neutralen Spezies. Es können daher ähnlich starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen angenommen werden. Eine stärkere Kopplung durch Radikal-Radikal-Wechselwirkung, bereits beschrieben in Kapitel 1.3.2, kann nicht beobachtet werden. Zusätzlich zu den reversiblen Reduktionen treten zwei irreversible Oxidationen bei 0.67 V und 0.86 V auf, die der Oxidation der B–B-Bindung zum einen und der Oxidation der Iodid-Gegenionen zum anderen zugeordnet werden können.

Durch Umsetzung von  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$  mit Cobaltocen und Decamethylcobaltocen, die in DCM Redoxpotentiale von -1.33 V und -1.94 V besitzen,<sup>[183]</sup> wurde versucht die neutrale Verbindung **9** zu erhalten. Die Reaktion führte jedoch nur zur Bildung unidentifizierter Zerfallsprodukte von  $9^{4+}$ . Einsatz von Decamethylferrocen, mit einem Redoxpotential von -0.59 V,<sup>[183]</sup> zeigte keine Reaktion mit  $9(\text{OTf})_2\text{I}_2$ .

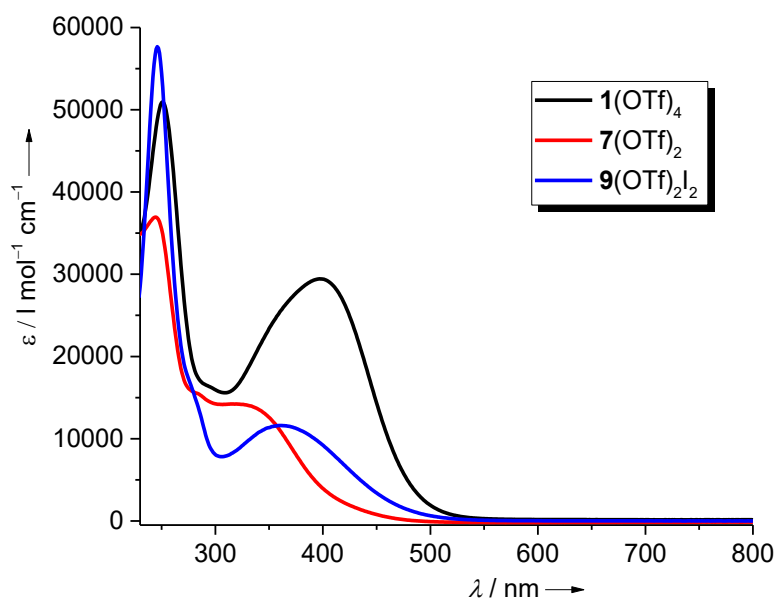


Abbildung 2.22. UV-Vis Spektren von **1**(OTf)<sub>4</sub> (schwarz), **7**(OTf)<sub>2</sub> (rot) und **9**(OTf)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (blau) in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Abbildung 2.22 vergleicht die UV-Vis Spektren des Cyclophans **1**(OTf)<sub>4</sub> und der dikationischen und tetrakationischen, offenen Strukturen **7**(OTf)<sub>2</sub> und **9**(OTf)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Wie bereits in

den vorherigen Kapiteln diskutiert, zeigen die Boracyclophane eine charakteristische Charge-Transfer-Bande, die einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht und durch Ladungsübertragung von der B–B-Bindung auf die Dipyridyl-Linker hervorgerufen wird.

Verbindung **7**(OTf)<sub>2</sub> zeigt im UV-Vis Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 245 nm sowie eine Schulter bei etwa 316 nm. In Analogie zu den Boracyclophanen kann diese Schulter einem Charge-Transfer zugeordnet werden. Da in **7**<sup>2+</sup> die monokationischen **L1**-Einheiten wesentlich schwächere Elektronenakzeptoren sein sollten als in **1**<sup>4+</sup> und **9**<sup>4+</sup>, die formal dikationische Viologen-Einheiten besitzen, wird für **7**<sup>2+</sup> der energiereichste CT-Übergang beobachtet. Das HOMO und HOMO-1 von **7**<sup>2+</sup> sind überwiegend an den freien Elektronenpaaren der zwei Pyridine lokalisiert, so dass der Charge-Transfer am ehesten als ein Übergang vom HOMO-2 auf das LUMO betrachtet werden kann (siehe Abbildung 2.23). Die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen ist mit 4.0 eV (310 nm) in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert von 316 nm. Die HOMO-LUMO-Lücke von **9**<sup>4+</sup> ist wesentlich kleiner mit nur 2.6 eV, was der HOMO-LUMO-Lücke von **1**<sup>4+</sup> gleicht.

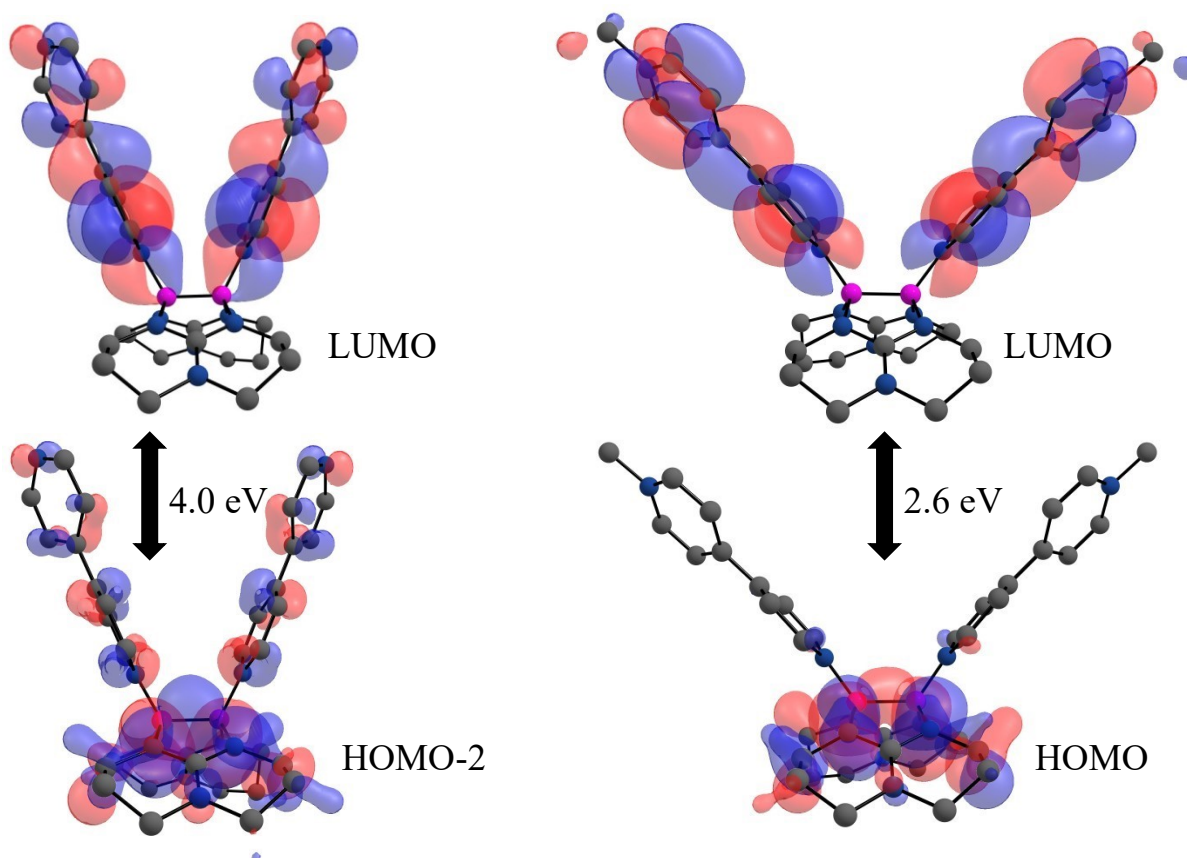


Abbildung 2.23. Visualisierung der mit DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) erhaltenen Molekülorbitale, die am Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die **L1**-Liganden in den Verbindungen **7**(OTf)<sub>2</sub> und **9**(OTf)<sub>4</sub> beteiligt sind.

Die Charge-Transfer-Bande wird daher bei einer größeren Wellenlänge von 361 nm beobachtet, da  $\mathbf{L1(Me)^+}$  offenkundig ein stärkerer Elektronenakzeptor ist als  $\mathbf{L1}$ . Die Charge-Transfer-Bande von  $\mathbf{1^{4+}}$  wird bei einer noch niedrigeren Energie von 397 nm gefunden.<sup>[8]</sup>

Neben dem Dikation  $\mathbf{7^{2+}}$  wurde auch das Dikation  $\mathbf{8^{2+}}$  synthetisiert, das zweimal die Dipyridyl-Verbindung  $\mathbf{L2}$  enthält (siehe Schema 2.8). Die Synthese erfolgte analog zur Synthese von  $\mathbf{7(OTf)_2}$  ausgehend von  $[(OTf)B(hpp)]_2$  durch Umsetzung mit einem großen Überschuss  $\mathbf{L2}$ .  $\mathbf{8(OTf)_2}$  konnte in einer Ausbeute von 28% isoliert werden. Es konnten keine Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten belegen aber die Bildung des Dikations  $\mathbf{8^{2+}}$ . Abbildung 2.24 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung aufgenommen in Acetonitril- $d_3$ . Die Signale im aromatischen Bereich zeigen sechs chemisch nicht-äquivalente H-Atome, da nur eine Pyridin-Gruppe im  $\mathbf{L2}$ -Molekül an ein Boratom gebunden ist. Die symmetrische Substitution der Diboran-Einheit wird durch nur ein einziges  $^{11}\text{B}$ -Signal bei 3.28 ppm bestätigt. Die chemische Verschiebung liegt wiederum sehr nahe am Signal des Boracyclophans  $\mathbf{2(OTf)_4}$ . Gleiches wurde auch bei den Analoga  $\mathbf{7(OTf)_2}$  und  $\mathbf{1(OTf)_4}$  festgestellt. Das  $^{19}\text{F-NMR}$  Spektrum zeigt nur ein Signal, das freien Triflat-Ionen zuzuordnen ist.

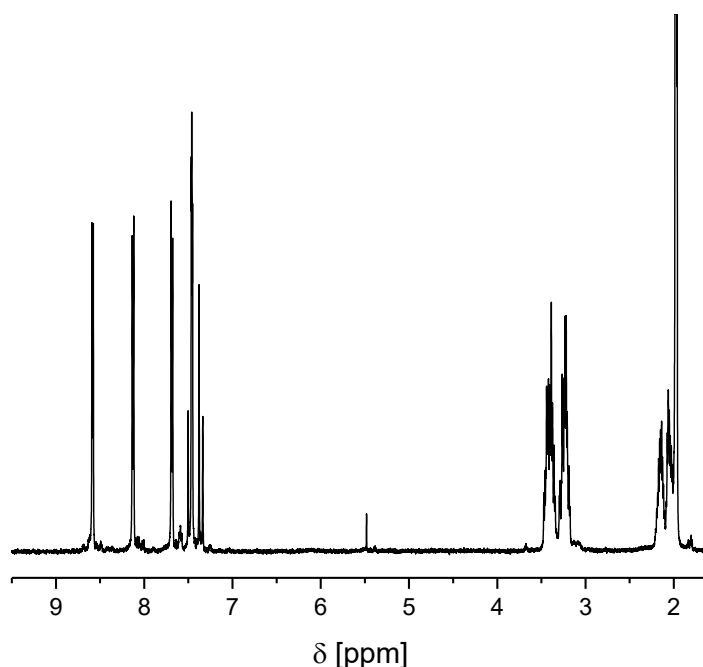


Abbildung 2.24.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von  $\mathbf{8(OTf)_2}$  in Acetonitril- $d_3$ .

Im HR-ESI<sup>+</sup> Massenspektrum wurden die Fragmente **8**<sup>2+</sup> und **8**(OTf)<sup>+</sup> bei  $m/z = 331.1965$  und  $811.3458$  erhalten, wobei die Isotopenmuster die Anwesenheit von zwei Boratomen und die Ladungszahl von **8**<sup>2+</sup> beweisen.

Abbildung 2.25 zeigt das Cyclovoltammogramm und das UV-Vis Spektrum der Verbindung **8**(OTf)<sub>2</sub>. Eine irreversible Oxidation bei 0.8 V kann der Oxidation der Diboran-Einheit zugeordnet werden. Daneben treten zwei Reduktionsbanden bei etwa 1.5 V und 1.6 V auf. Im Gegensatz zu Verbindung **7**(OTf)<sub>2</sub> sind die Reduktionsbanden von **8**(OTf)<sub>2</sub> nicht reversibel. Dieses unterschiedliche Redoxverhalten von **7**(OTf)<sub>2</sub> und **8**(OTf)<sub>2</sub> ist plausibel, betrachtet man die bereits diskutierte Tendenz zur Bildung von radikalischen Intermediaten bei der Reaktion von [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> mit den Linker-Verbindungen **L1** und **L2**. Bisher wurde beobachtet, dass Verbindungen, die **L1** beinhalten, sehr viel leichter Radikale bilden als Verbindungen mit **L2**. Das bei der Reduktion von **8**<sup>2+</sup> entstehende radikalische Monokation **8**<sup>•+</sup> sollte dementsprechend wesentlich reaktiver sein und kann daher das Auftreten von irreversiblen Reduktionen im Cyclovoltammogramm erklären.

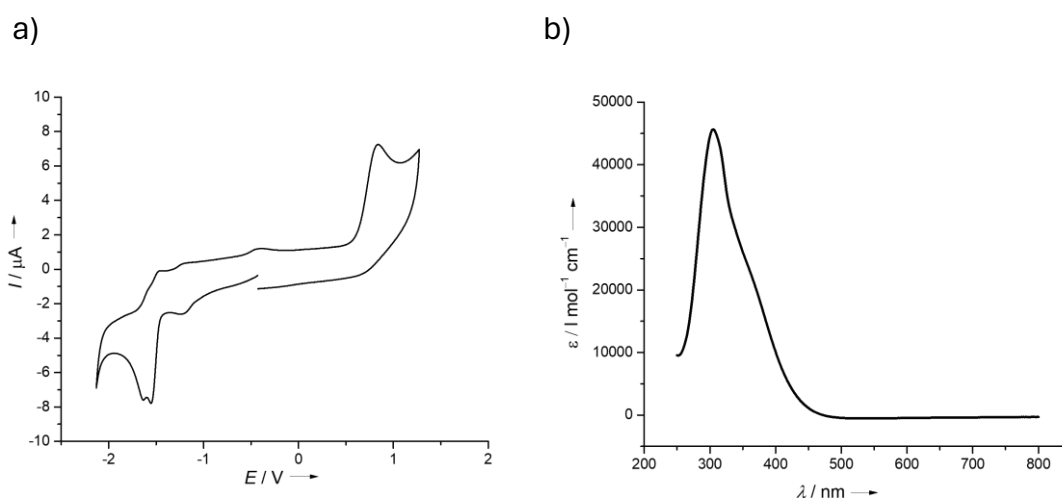
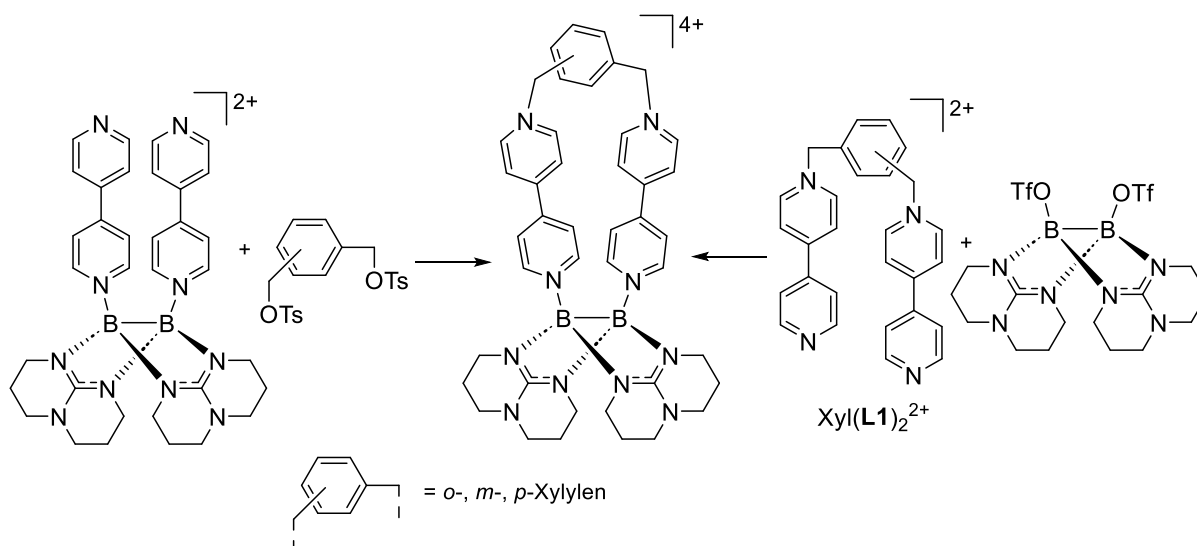


Abbildung 2.25. a) Cyclovoltammogramm von **8**(OTf)<sub>2</sub> in DCM bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf Fc<sup>+</sup>/Fc. b) UV-Vis Spektrum von **8**(OTf)<sub>2</sub> in DCM bei Raumtemperatur.

Das UV-Vis Spektrum von **8**(OTf)<sub>2</sub> zeigt ein Absorptionsmaximum bei 305 nm. Durch das ausgedehntere  $\pi$ -System von **L2** ist diese Bande im Vergleich zur entsprechenden Bande von **7**(OTf)<sub>2</sub> rotverschoben. Die geringere Tendenz zur Bildung von radikalischen Spezies von **L2**

zeigt sich auch durch das beinahe Fehlen der Charge-Transfer-Bande, die lediglich durch eine leichte Schulter bei etwa 350 nm angedeutet ist.

Die Verbindungen **7**(OTf)<sub>2</sub> und **8**(OTf)<sub>2</sub> besitzen jeweils noch zwei ungebundene Pyridine. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) haben gezeigt, dass das HOMO an den freien Elektronenpaaren dieser Pyridine lokalisiert ist. **7**(OTf)<sub>2</sub> und **8**(OTf)<sub>2</sub> sollten daher als Nucleophile oder Basen in chemischen Reaktionen fungieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Folgechemie dieser beiden Verbindungen untersucht. Zunächst wurde die Schließung dieser „offenen“ Strukturen zu zyklischen Verbindungen erprobt. Im Gegensatz zu CBPQT<sup>4+</sup>, das durch seine nahezu perfekte Kavität zur Bindung von aromatischen Kohlenwasserstoffen von 3.4 Å für eine vielseitige Wirt-Gast-Chemie bekannt ist (vergleiche Kapitel 1.3.2), besitzen die Boracyclophane nach Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien Kavitäten von ungefähr 0.6 Å. Um Wirt-Gast-Chemie mit diesen Verbindungen zu ermöglichen, ist eine Aufweitung des  $\pi$ - $\pi$ -Abstands zwischen den Viologen-Einheiten notwendig. Es wurde daher versucht **7**(OTf)<sub>2</sub> und **8**(OTf)<sub>2</sub> als Ausgangspunkte zur Synthese von Cyclophanen mit größerer Kavität zu nutzen. Hierzu sollte, inspiriert durch *Stoddart* und *Hünig*, Xylylen-Gruppen verwendet werden (Schema 2.11). Mithilfe von *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylylen-Gruppen könnte der Abstand zwischen den Viologen variiert und die Stoffeigenschaften abhängig von diesem Abstand untersucht werden.



Schema 2.11. Strategien zur Synthese von Boracyclophanen mit Xylylen-Einheiten.

Bei der Umsetzung von  $\alpha,\alpha'$ -Dibromxylylen oder  $\alpha,\alpha'$ -Ditosylatxylylen mit **7**(OTf)<sub>2</sub> oder **8**(OTf)<sub>2</sub> in DCM konnte keine Reaktion festgestellt werden. **7**<sup>2+</sup> und **8**<sup>2+</sup> stellen aufgrund der bereits vorhandenen, positiven Ladung schlechte Nucleophile dar. Temperaturerhöhung oder

Einsatz polarer Lösungsmittel führt zum Zerfall der kationischen Diboran-Verbindungen. Die Synthese von Boracyclophanen mit Xylylen-Einheiten ausgehend von  $7(\text{OTf})_2$  und  $8(\text{OTf})_2$  ist nicht gelungen. An dieser Stelle soll daher eine weitere Synthesestrategie vorgestellt werden. *Ortho*-, *meta*- und *para*- $\alpha,\alpha'$ -Ditosylatxylylen wurden zunächst mit Bipyridin zu den dikationischen Verbindungen *o*-, *m*- und *p*-Xyl(L1) $_2^{2+}$  (siehe Schema 2.11) umgesetzt. Umsetzung dieser Edukte mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  resultierte zunächst in der Reduktion von Xyl(L1) $_2^{2+}$  durch das Diboran, was an der Bildung eines violetten Niederschlags erkannt werden kann, der radikalische Spezies enthalten muss und NMR-spektroskopisch nicht untersucht werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen zeigten die Bildung verschiedener löslicher Produkte, die nicht voneinander getrennt oder identifiziert werden konnten. ESI $^+$  Massenspektren belegen allerdings die Anwesenheit der Zielmoleküle zusammen mit zwei Tosylat- und einem Triflat-Anion bei  $m/z = 1205.38$ . UV-Vis-Messungen der Reaktionslösungen zeigen eine auffällige Ähnlichkeit zu den UV-Vis Spektren des Boracyclophans  $1^{4+}$  und der offenen Verbindung  $9^{4+}$ . Abbildung 2.26 zeigt das UV-Vis Spektrum der Reaktionslösung nach Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit *p*-Xyl(L1) $_2^{2+}$ .

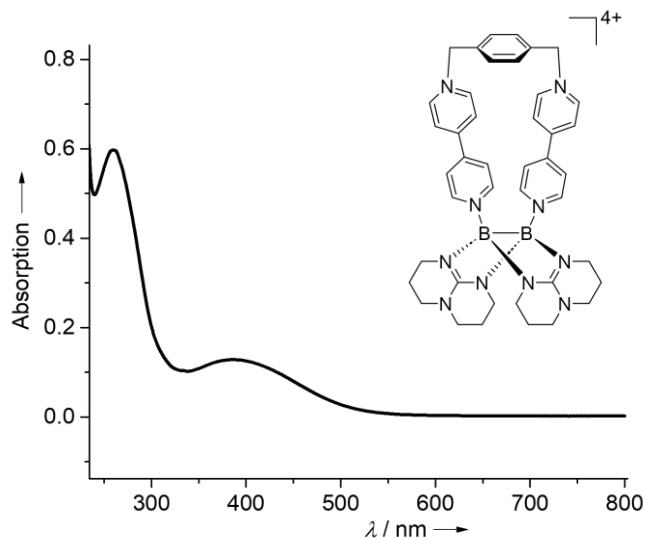


Abbildung 2.26. UV-Vis Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und *p*-Xyl(L1) $_2^{2+}$  in DCM. Daneben abgebildet ist das postulierte, für den Charge-Transfer verantwortliche Boracyclophan.



Es wurden eine scharfe Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 259 nm und eine breite Bande bei 396 nm gefunden. Letztere Bande könnte dem Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Viologen-Einheiten entsprechen und spricht somit für die Bindung der Pyridine an das Diboran und die Bildung des gewünschten Xylylen-verbrückten Boracyclophans in kleinen Mengen.

Als nächstes soll auf den Einsatz von  $7^{2+}$  und  $8^{2+}$  als Liganden zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen eingegangen werden. Der Einsatz kationischer Verbindungen als Liganden mag zunächst ungewöhnlich erscheinen, ist aber in der Fachliteratur nicht unbekannt. So wurden beispielsweise kationische Phosphane, bei denen die positive Ladung durch Einbau des Phosphors in ein  $\pi$ -System delokalisiert ist, als potentielle Liganden untersucht.<sup>[190]</sup>  $7^{2+}$  und  $8^{2+}$  besitzen positive Ladungen, die durch die hpp-Liganden delokalisiert sind. Dazu besteht eine räumliche Trennung der positiven Ladung der Diboran-Einheit zu den Donor-Atomen der ungebundenen Pyridine. Die Möglichkeit  $7^{2+}$  zur neutralen Spezies reduzieren zu können, steigert das Potential dieser Verbindung als möglicher Ligand. Das Kupfer(I)-Salz CuI und das Kupfer(II)-Salz CuBr<sub>2</sub> wurden für Komplexierungsreaktionen getestet. Die Salze wurden mit  $8(\text{OTf})_2$  in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt.

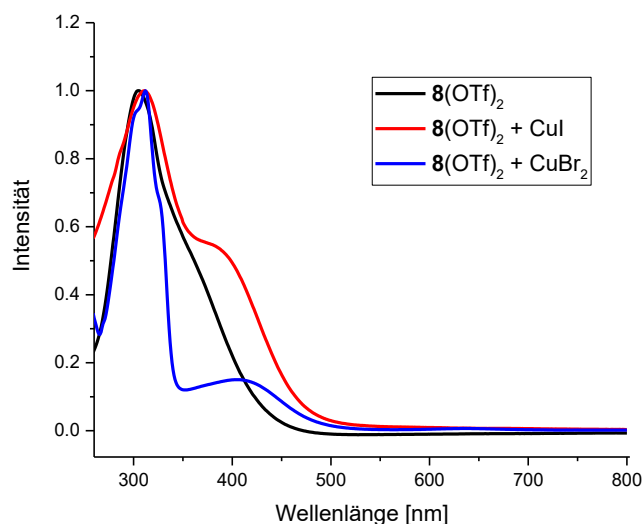


Abbildung 2.27. UV-Vis Spektren von  $8(\text{OTf})_2$  in DCM (schwarz) und den Reaktionslösungen von  $8(\text{OTf})_2$  mit CuI (rot) und CuBr<sub>2</sub> (blau) jeweils in Acetonitril.

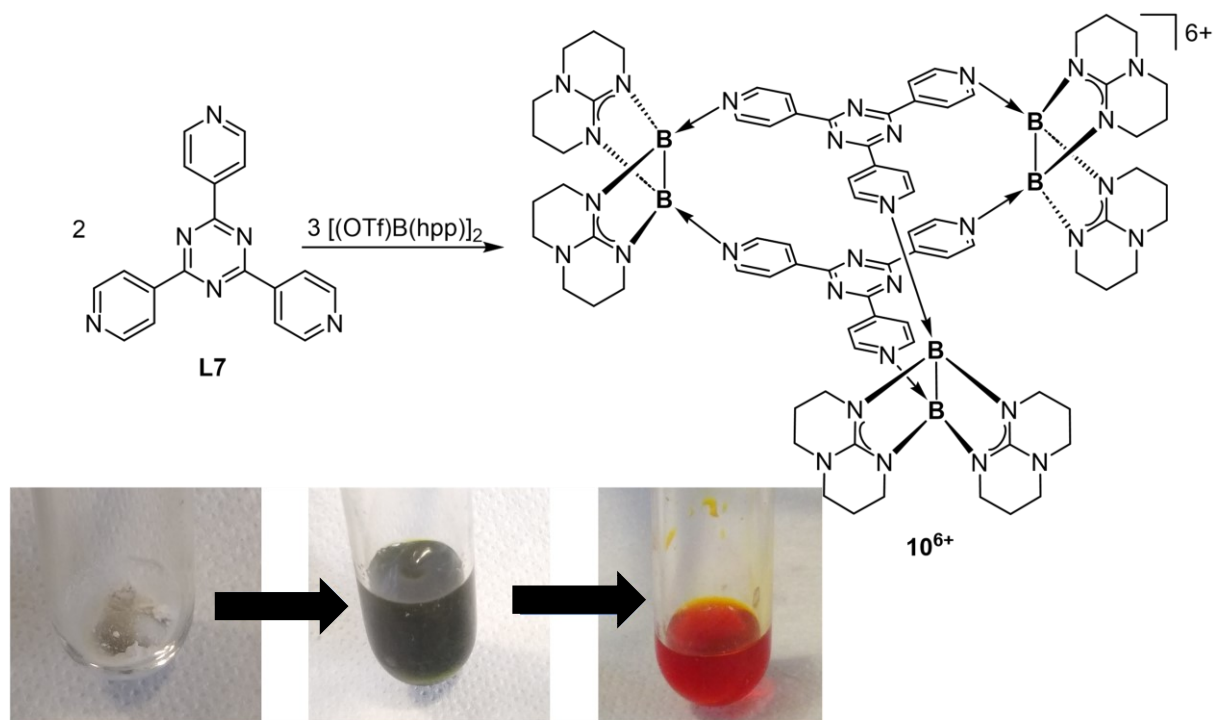
Bei beiden Umsetzungen wurde eine gelbe bis gelbgrüne Lösung erhalten und ein gelber bis gelbgrüner Niederschlag. Die erhaltenen Niederschläge zeigten eine sehr schlechte Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Die Lösungen wurden NMR-spektroskopisch

untersucht, wobei noch nicht umgesetztes Edukt  $\mathbf{8}^{2+}$  gefunden wurde. Bei der Reaktion von  $\mathbf{8}(\text{OTf})_2$  mit CuI wurden weitere Signale im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums gefunden, zwei Dubletts bei 7.98 und 7.56 ppm sowie ein Multiplett bei 7.3-7.1 ppm. Die UV-Vis Spektren zeigen auch bei den Komplexierungsversuchen das Auftreten vermeintlicher Charge-Transfer-Banden (Abbildung 2.27). Durch Bindung der Pyridin-Basen von  $\mathbf{8}^{2+}$  an die Kupfer-Ionen sollten die Dipyridyl-Einheiten stärkere Elektronenakzeptoren werden. Bei erfolgreicher Komplexierung von Cu(I) und Cu(II) sollte daher eine Rotverschiebung der Charge-Transfer-Bande von  $\mathbf{8}^{2+}$  auftreten. In den UV-Vis Spektren der Reaktionslösungen der Komplexierung kann eine solche Rotverschiebung beobachtet werden, wobei die Stärke des bathochromen Shifts mit der Ladungszahl des Kupferzentrums steigt. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Erwartungen einer erfolgreichen Komplexierung. Es konnte durch die Komplexierungsversuche gezeigt werden, dass  $\mathbf{7}(\text{OTf})_2$  und  $\mathbf{8}(\text{OTf})_2$  Folgereaktionen eingehen können. Die Isolierung und eindeutige Identifizierung der Produkte war nicht möglich.

### 2.1.5 Synthese und Eigenschaften eines hexakationischen Boracyclophan-Käfigs

Verbindungen, die mehrere reversible Redoxprozesse eingehen können, sind für elektrotechnische Anwendungen von großem Interesse, beispielsweise als Redoxadditive in elektrochemischen Kondensatoren oder organischen Batterien.<sup>[191, 192]</sup> Als nächster Schritt wurde daher die Synthesemethode zur Darstellung von Boracyclophanen auf eine Linker-Verbindungen übertragen, die mehr als zwei Pyridin-Gruppen tragen soll. Dazu wurde  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit 2,4,6-Tri(4-pyridyl)triazin (**L7**) umgesetzt, um die hexakationische Verbindung  $\mathbf{10}(\text{OTf})_6$  zu erhalten (Schema 2.12).

Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur in DCM durchgeführt. Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels verfärbte sich die Reaktionslösung dunkelgrün. Aufgrund der Beobachtungen bei der Bildung von anderen Boracyclophanen und verwandter Verbindungen kann hier die Bildung von radikalischen Intermediaten postuliert werden. Kurze Zeit später kann ein erneuter Farbwechsel beobachtet werden. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird eine rote Lösung erhalten. Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Rohprodukts in Acetonitril konnte  $\mathbf{10}(\text{OTf})_6$  in Form dunkelroter Kristalle in einer Ausbeute von 38% erhalten werden. Die Verbindung ist löslich und stabil in DCM und Acetonitril.



Schema 2.12. Synthese des Boracyclophan-Käfigs  $\mathbf{10}(\text{OTf})_6$ . Die Bilder zeigen die farblosen Edukte als Feststoffe, die dunkelgrüne Reaktionslösung direkt nach Zugabe von DCM und die rote Lösung des Endprodukts der Reaktion.

Im Einklang mit der chemischen Äquivalenz aller Pyridin-Gruppen werden im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum nur zwei Dubletts bei 8.58 und 8.30 ppm erhalten. Die hpp-Gruppen zeigen komplex aufgespaltene Multipletts bei etwa 3.4 und 2.2 ppm, charakteristisch für intakte hpp-verbrückte Diboran-Einheiten. In Übereinstimmung hierzu werden im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum nur drei Signale der  $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatome bei 47.6, 41.1 und 22.0 ppm erhalten. Das  $^{11}\text{B-NMR}$  Spektrum zeigt nur ein Signal bei 4.08 ppm, was die chemische Äquivalenz aller sechs Boratome beweist. Freie Triflat-Ionen wurden als einziges im  $^{19}\text{F-NMR}$  Spektrum nachgewiesen, was die vollständige Dissoziation der Triflate von den Boratomen zeigt. Wie die bisherigen Boracyclophane kann  $\mathbf{10}^{6+}$  durch  $\text{ESI}^+$  Massenspektrometrie mit einer variierenden Zahl assoziierter Triflat-Gegenionen detektiert werden. So wurden die Signale für  $\mathbf{10}(\text{OTf})_2^{4+}$ ,  $\mathbf{10}(\text{OTf})_3^{3+}$  und  $\mathbf{10}(\text{OTf})_4^{2+}$  erhalten. Die Festkörperstruktur, erhalten durch Kristallstrukturanalyse, bestätigt den käfigartigen Aufbau des Hexakations. Sie ist in Abbildung 2.28 in verschiedenen Perspektiven gezeigt. Die drei B–B-Bindungslängen unterscheiden sich mit 1.728(6), 1.726(6) und 1.721(6) Å nur wenig, so dass von drei intakten 2c2e-Bindungen ausgegangen werden kann.

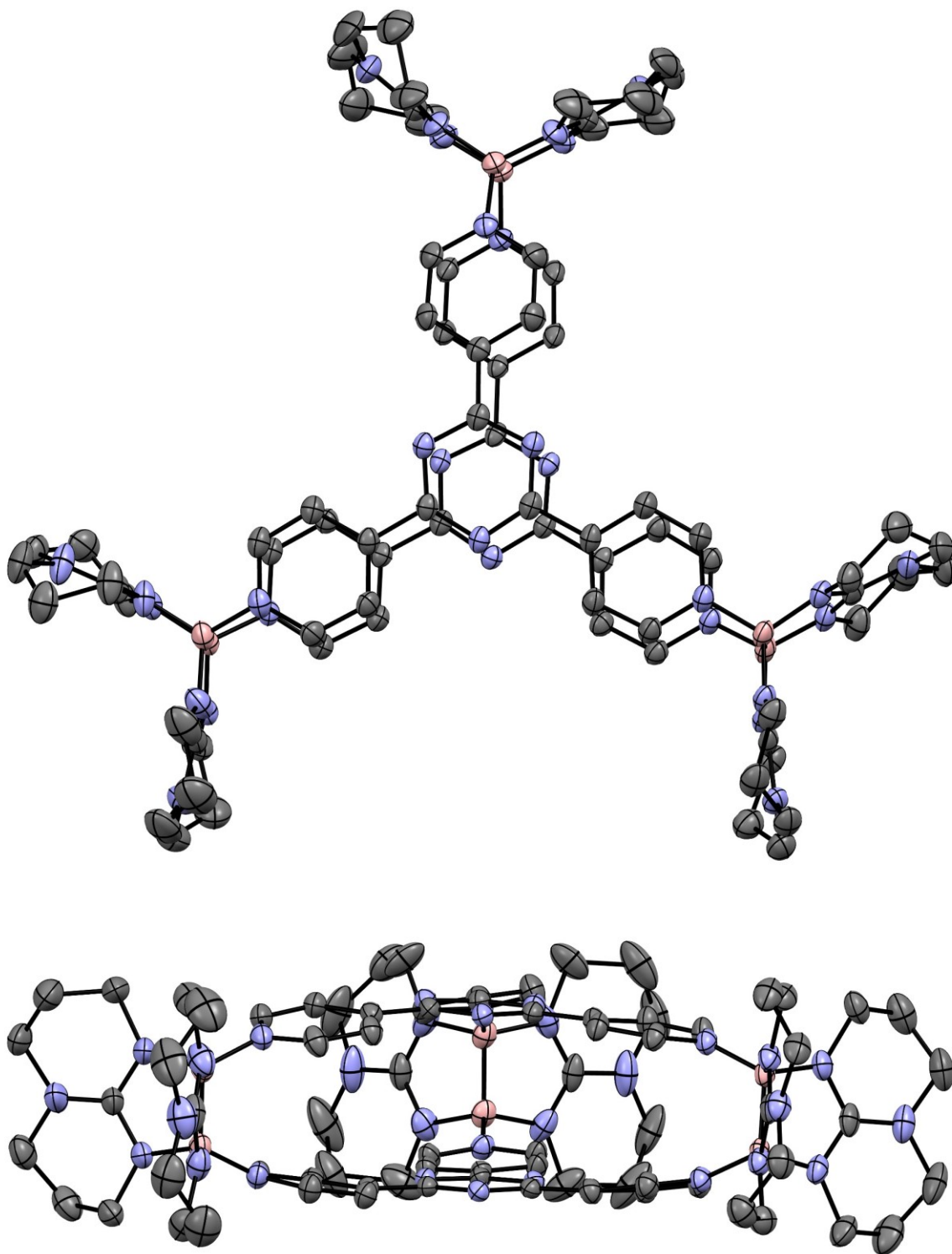


Abbildung 2.28. Molekülstruktur von  $10(\text{OTf})_6$  (zwei Perspektiven). Es ist nur das Kation  $10^{6+}$  gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Der Abstand der Boratome zum koordinierenden Pyridin-Stickstoffatom beträgt 1.571(5) bis 1.587(6) Å und die BBN-Bindungswinkel 113.2(3)° bis 114.6(3)°. Diese Werte und damit die Stärke der B–N-Bindung unterscheiden sich nicht merklich von denen anderer Boracyclophanen. Die Abstände der formal positiv geladenen Pyridin-Stickstoffatome betragen 2.997(4) bis 3.033(4) Å, was ebenfalls in Übereinstimmung mit den bisher vorgestellten Boracyclophanen ist. Der Abstand zwischen den Triazin-Kohlenstoffatomen, der hier als Maß für den  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen den L7-Einheiten dienen soll, liegt bei 3.828(5) bis 3.880(4) Å. Damit wurde in der Festkörperstruktur von **10**(OTf)<sub>6</sub> der geringste  $\pi$ - $\pi$ -Abstand unter den bisher untersuchten Boracyclophanen gefunden. Die Torsion zwischen den Pyridinen und den Triazin-Ringen beträgt lediglich 2° bis 5°. Es ist damit eine effektive Delokalisierung des  $\pi$ -Systems über die gesamten L7-Einheiten gegeben. Es ist zu erwarten, dass mit diesen strukturellen Parametern ( $\pi$ - $\pi$ -Abstand und Torsion der aromatischen Ringe) große Aufspaltungen der Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm von **10**(OTf)<sub>6</sub> einhergehen.

Tatsächlich zeigt das Cyclovoltammogramm von **10**(OTf)<sub>6</sub>, aufgenommen in Acetonitril, dass **10**<sup>6+</sup> in fünf Schritten zur neutralen Verbindung reversibel reduziert werden kann. Aufgrund der relativen Intensitäten können die Redoxbanden vier Ein-Elektronen-Übertragungen und einer Zwei-Elektronen-Übertragungen zugeordnet werden. Die vier Ein-Elektronen-Übertragungen werden bei  $E_{1/2}$ -Werten von -0.88, -1.03, -1.51 und -1.68 V beobachtet, gefolgt von der Zwei-Elektronen-Übertragung bei -2.07 V. Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **10**(OTf)<sub>6</sub> ist in Abbildung 2.30 gezeigt.

Die Beobachtung von Ein-Elektronen-Übertragungen lässt auf elektronische Kommunikation zwischen den L7-Einheiten schließen. Solche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wurden bereits bei den zuvor vorgestellten tetrakationischen Boracyclophanen durch die Aufspaltung von Zwei-Elektronen-Prozessen in Ein-Elektronen-Prozesse beobachtet. Wird die Größe der Aufspaltung solcher Elektronenprozesse im Cyclovoltammogramm als Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen angenommen, sollte diese Aufspaltung mit den in den Festkörperstrukturen beobachteten  $\pi$ - $\pi$ -Abständen korrelieren.

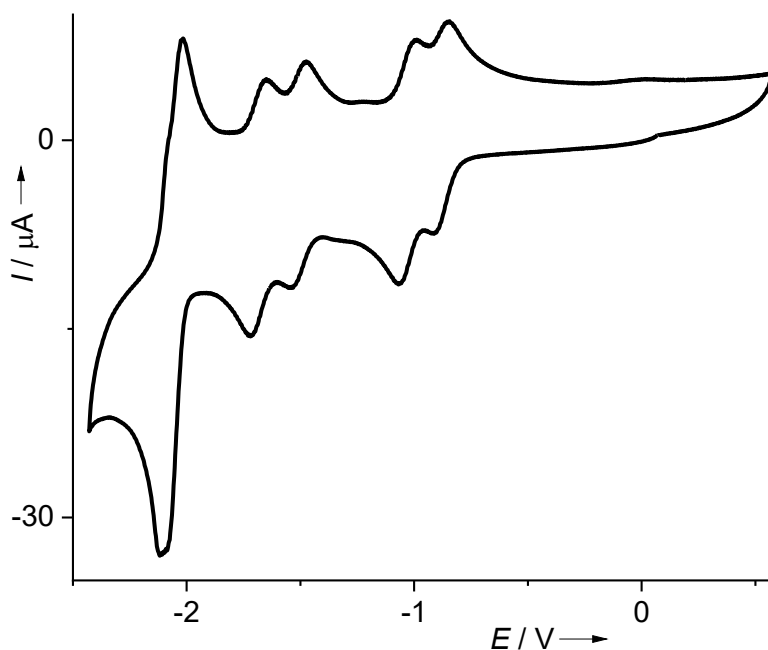


Abbildung 2.30. Cyclovoltammogramm von **10**(OTf)<sub>6</sub> in Acetonitril bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf Fc<sup>+</sup>/Fc.

Für die Boracyclophane **1**(OTf)<sub>4</sub>, **3**(OTf)<sub>4</sub> und **10**(OTf)<sub>6</sub> können sowohl Festkörperstrukturen als auch cyclovoltametrische Messungen verglichen werden. Tabelle 2.3 gibt die Potentialdifferenz der ersten Ein-Elektronen-Reduktionen sowie den  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen den Viologen-Einheiten dieser Verbindungen wieder. Der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand wurde über die gemittelten C–C-Abstände zwischen den tertiären Kohlenstoffatomen der Pyridine bestimmt. Tatsächlich zeigt sich für das Redoxverhalten in Acetonitril die erwartete Abhängigkeit vom  $\pi$ - $\pi$ -Abstand.

Tabelle 2.3.  $E_{1/2}$ -Werte der ersten zwei Ein-Elektronenübertragungen  $E(1)$ ,  $E(2)$  der Boracyclophane **1**(OTf)<sub>4</sub>, **3**(OTf)<sub>4</sub> und **10**(OTf)<sub>6</sub>, gemessen in Acetonitril und referenziert auf Fc<sup>+</sup>/Fc.  $\Delta E$  gibt die Differenz dieser beiden  $E_{1/2}$ -Werte wieder.  $d(\pi$ - $\pi)$  gibt den Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen der beiden Viologen-Einheiten innerhalb eines Cyclophans wieder.

Verbindung	$E(1)/V$	$E(2)/V$	$\Delta E/mV$	$d(\pi$ - $\pi)/\text{Å}$
<b>1</b> (OTf) <sub>4</sub>	-1.14	-1.21	70	4.0
<b>3</b> (OTf) <sub>4</sub>	-1.51	-1.64	130	3.8
<b>10</b> (OTf) <sub>6</sub>	-0.88	-1.03	150	3.8

**1**(OTf)<sub>4</sub> zeigt mit einem Abstand von 4.0 Å<sup>[8]</sup> die geringste Aufspaltung im Cyclovoltammogramm von nur 70 mV zwischen den ersten beiden Ein-Elektronen-Reduktionen. **3**(OTf)<sub>4</sub> und **10**(OTf)<sub>6</sub> zeigen einen sehr ähnlichen  $\pi$ - $\pi$ -Abstand und damit auch eine ähnliche Aufspaltung im Cyclovoltammogramm.

**10**(OTf)<sub>6</sub> zeigt die größte Kommunikation zwischen den unterschiedlichen Pyridin-Redoxzentren, was mit dem geringsten  $\pi$ - $\pi$ -Abstand zwischen zwei Viologen-Einheiten und der besten  $\pi$ -Delokalisierung innerhalb einer Viologen-Einheit, gemessen am Torsionswinkel zwischen den aromatischen Ringen der Viologen-Einheit, unter den Boracyclophanen im Einklang steht. Reduktionsversuche durch Umsetzung mit Cobaltocen und Decamethylcobaltocen in DCM führte zunächst zu einem grünen Farbumschlag der Reaktionslösungen, was auf einen Wechsel des Redoxzustands der Verbindung hindeutet. Die Isolierung eines Reduktionsprodukts von **10**<sup>6+</sup> ist allerdings nicht gelungen.

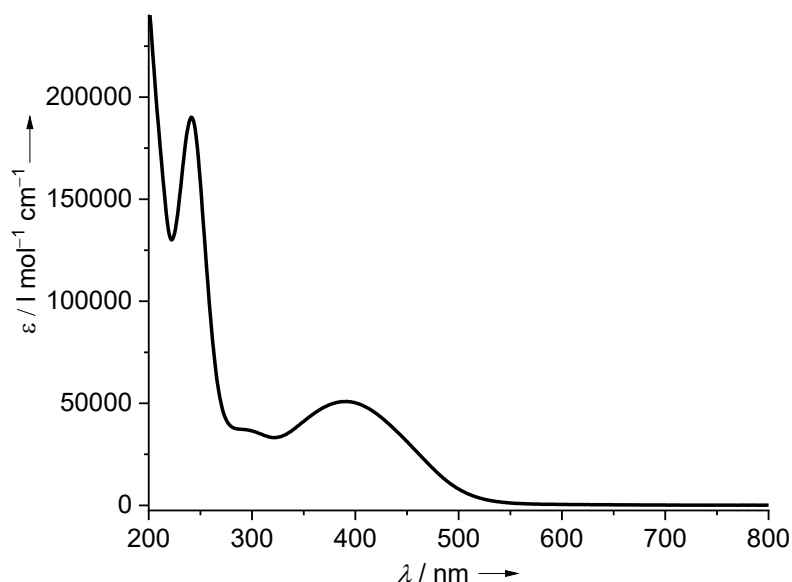


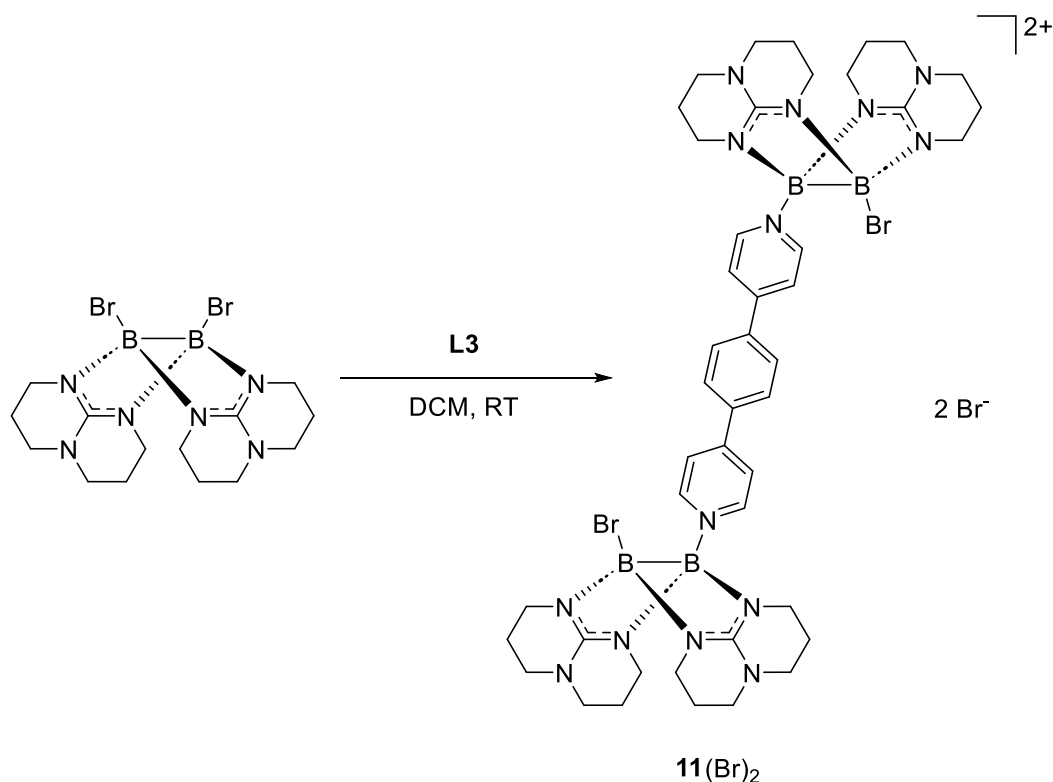
Abbildung 2.31. UV-Vis Spektrum von **10**(OTf)<sub>6</sub> in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Das UV-Vis Spektrum von **10**(OTf)<sub>6</sub>, gezeigt in Abbildung 2.31, zeigt eine scharfe Bande bei 241 nm und eine breite Bande bei 391 nm, die für die rote Färbigkeit der Verbindung verantwortlich ist. Freies **L7** zeigt dagegen nur eine scharfe Bande bei 245 nm. Die scharfen Banden können einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Für **10**(OTf)<sub>6</sub> ist er nur leicht blauverschoben in Bezug auf das Edukt **L7**. Die breite Bande, die nur im Spektrum des Boracyclophans auftritt, wird einem Charge-Transfer von der elektronenreichen B-B-Bindung, wo für gewöhnlich das HOMO lokalisiert ist, auf unbesetzte Orbitale der **L7**-Einheiten, die das LUMO darstellen, zugeordnet. Die Lage dieser für Boracyclophane charakteristischen Bande

korreliert mit der HOMO-LUMO-Lücke. Mit einem Absorptionsmaximum bei 391 nm sollte  $10^{6+}$  eine ähnliche HOMO-LUMO-Lücke aufweisen wie  $1^{4+}$ , die mittels DFT-Rechnungen auf 2.6 eV bestimmt wurde.

### 2.1.6 Synthese und Eigenschaften von Dipyridyl-verbrückten Bis(diboranen)

Das hpp-verbrückte Diboran-Derivat  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$ , das zwei Bromide als potentielle Abgangsgruppen an den Boratomen trägt, sollte als Edukt zur Synthese von Boracyclophanen getestet werden. Hierzu wurde ein Äquivalent  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  und ein Äquivalent Di-(4-pyridyl)benzol (**L3**) bei Raumtemperatur in DCM umgesetzt. Unerwarteter Weise wurde hierbei nicht die Bildung des Boracyclophans **3**(Br)<sub>4</sub> beobachtet, sondern die Bildung eines anderen Hauptprodukts sowie unverbrauchtes Edukt **L3**. Durch Überschichten einer Lösung des Rohprodukts in Acetonitril mit Diethylether wurden orange Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die so erhaltene Festkörperstruktur von **11**(Br)<sub>2</sub> ist in Abbildung 2.34 gezeigt und soll an späterer Stelle diskutiert werden.



Schema 2.13. Schematische Darstellung der Reaktion von  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  und **L3** bei Umsetzung im Verhältnis 1:1.



Die Kristallstruktur der neuen Verbindung **11**(Br)<sub>2</sub> zeigte, dass es sich um eine dikationische Verbindung, bestehend aus zwei Diboran-Einheiten und einem Linker-Molekül **L3** handelt. Zwei Bromid-Ionen liegen als Gegenionen vor. Bei der Reaktion von [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit **L3** wurde nur ein Bromid pro Diboran durch ein Pyridin substituiert. So wird eine monokationische Diboran-Einheit erhalten. Das verbleibende Bromid in diesem Diboran-Kation stellt offenbar eine zu schlechte Abgangsgruppe dar, um unter den gewählten Bedingungen substituiert zu werden. Ähnliche Beobachtungen wurden parallel im Arbeitskreis *Himmel* gemacht, wobei gezeigt wurde, dass [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit mehr als zwei Äquivalenten Pyridin oder DMAP bei Raumtemperatur lediglich bis zu den monokationischen Substitutionsprodukten reagiert und auch hier die Substitution des zweiten Bromid-Substituenten nicht stattfindet.<sup>[193]</sup>

Die Kristalle wurden gesammelt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum in DCM wird trotz chemisch nicht äquivalenten Boratomen in **11**<sup>2+</sup> nur ein Signal bei 3.40 ppm erhalten. Hierbei sei allerdings angemerkt, dass sich die chemischen Verschiebungen der <sup>11</sup>B-NMR Signale in hpp-verbrückten Diboranen nur geringfügig unterscheiden können. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigt neben einem Hauptprodukt auch das Vorhandensein eines Nebenprodukts, das zusammen mit **11**(Br)<sub>2</sub> auskristallisiert ist. Ein Ausschnitt des hier diskutierten <sup>1</sup>H-NMR Spektrums ist in Abbildung 2.32 gezeigt. Die Signale der hpp-Gruppen der beiden Verbindungen zeigen sich als komplex aufgespaltene Multipletts bei 3.5-3.2 ppm und 2.2-1.9 ppm. Der aromatische Bereich des Spektrums gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der Produktmischung. Das Hauptprodukt zeigt zwei Dubletts bei 8.37 und 8.25 ppm und ein Singulett bei 8.09 ppm. Das Linker-Molekül **L3** muss hier symmetrisch substituiert sein. Die Signale können daher dem in der Kristallstruktur vorliegenden Dikation **11**<sup>2+</sup> zugeordnet werden. Das Nebenprodukt zeigt sechs Dubletts mit gleichem Intergal bei 8.71, 8.35, 8.16, 7.99, 7.90 und 7.66 ppm. Diese Verbindung muss eine unsymmetrisch substituierte **L3**-Einheit aufweisen. Sie kann daher einem einfachen monokationischen Substitutionsprodukt aus [BrB(hpp)]<sub>2</sub> und **L3** zugeordnet werden, das durch überschüssiges **L3** entstanden ist. Das Integralverhältnis zwischen Haupt- und Nebenprodukt beträgt 4:1. Damit ergibt sich ein Produktverhältnis von 2:1. Die Produkte konnten nicht voneinander getrennt werden. Daher wurde die Synthese von **11**(Br)<sub>2</sub> durch Umsetzung der Edukte [BrB(hpp)]<sub>2</sub> und **L3** im Verhältnis 2:1 durchgeführt. Allerdings wurde auch hier die Bildung des monokationischen Nebenprodukts in kleinen Mengen beobachtet. **11**(Br)<sub>2</sub> konnte daher nicht in Reinform isoliert werden.

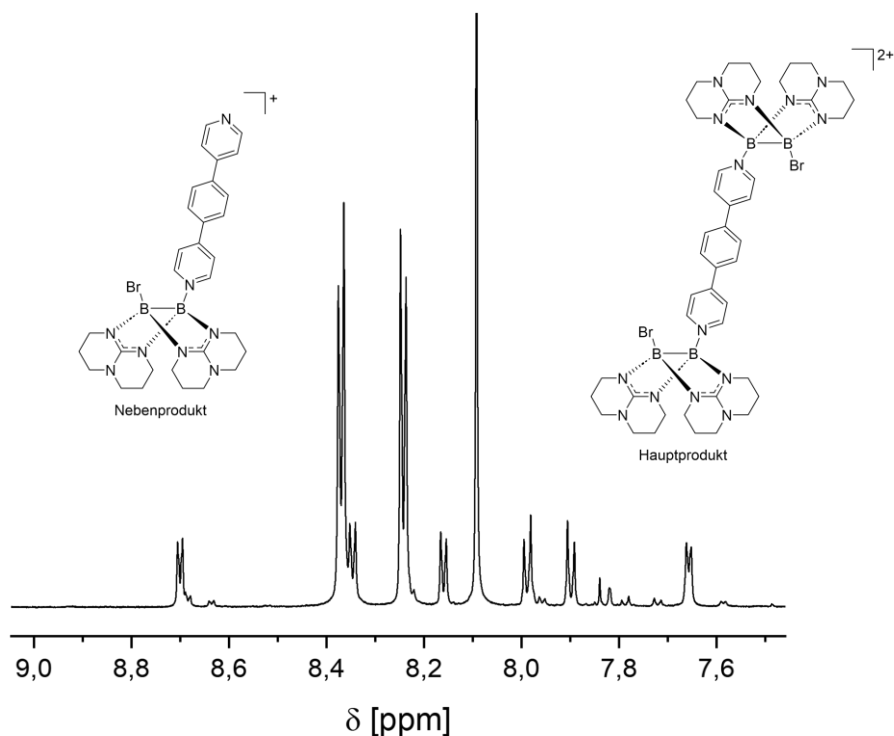


Abbildung 2.32.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum in  $\text{DCM-}d_2$  der bei der Reaktion von  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  mit **L3** erhaltenen Kristalle (nur die aromatische Region von  $\delta = 7.5$  bis  $9.0$  ppm ist gezeigt).

Die Bildung von Dipyridyl-verbrückten Bis(diboranen) wie  $\mathbf{11}^{2+}$  durch Einsatz von  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$ , die ähnlich wie die in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Dikationen als Vorläufer- und Modell-Verbindungen der Boracyclophane betrachtet werden können, ermöglicht einen weiteren Blickwinkel zum Verständnis des Redoxverhaltens der tetrakationischen Boracyclophane. Darüber hinaus eröffnet diese neue Verbindungsklasse einen Syntheseweg zu asymmetrischen Cyclophanen mit zwei unterschiedlichen Dipyridyl-Linkern. Die Synthesestrategie zur Bildung von Dipyridyl-verbrückten Bis(diboranen) sollte daher auch mit anderen Dipyridyl-Linkern getestet werden.

Durch Umsetzung von  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  mit **L2** konnte die Verbindung  $\mathbf{12}(\text{Br})_2$  (siehe Abbildung 2.33) als Hauptprodukt erhalten und in Reinform isoliert werden. Allerdings zeigte sich auch hier die Bildung von Nebenprodukten in kleinen Mengen. Durch wiederholtes Lösen in  $\text{DCM}$  und Ausfällen durch *n*-Pentan konnten die Nebenprodukte entfernt werden und  $\mathbf{12}(\text{Br})_2$  in einer Ausbeute von 63% erhalten werden. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum bestätigt die symmetrische Substitution von **L2** durch nur drei Signale im aromatischen Bereich und das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum die unsymmetrische Substitution der Diboran-Einheiten durch sechs

Signale, die den CH<sub>2</sub>-Gruppen der hpp-Liganden zuzuordnen sind. Es konnte kein Signal im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum gefunden werden, was der schlechten Löslichkeit der Verbindung in den verwendeten Lösungsmitteln zuzuschreiben ist, die auf den Austausch der Triflat-Gegenionen durch Bromide zurückzuführen ist.

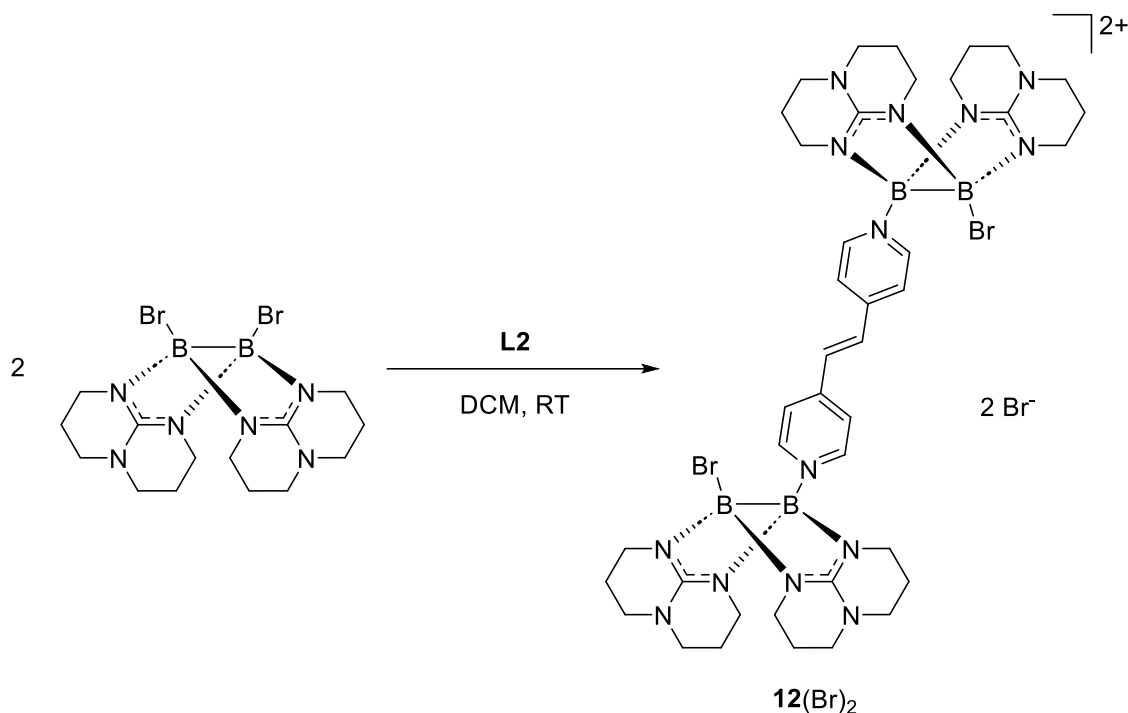


Abbildung 2.33. Schematische Darstellung der Synthese von **12**(Br)<sub>2</sub> durch Umsetzung von [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit **L2** im Verhältnis 2:1.

Wie auch die Boracyclophane kann **12**<sup>2+</sup> im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum mit unterschiedlich vielen Gegenionen gefunden werden. **12**<sup>2+</sup> wurde bei  $m/z = 468.6860$  und die Spezies **12**(Br)<sup>+</sup> bei  $m/z = 1018.2896$ . Die Signale zeigen komplexe Isotopenmuster aufgrund der vier vorhandenen Boratome und der zwei bzw. drei vorhandenen Bromatome.

Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **12**(Br)<sub>2</sub> in DCM konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurden. Die erhaltene Festkörperstruktur von **12**(Br)<sub>2</sub> ist in Abbildung 2.34 gezeigt und soll zusammen mit der Festkörperstruktur von **11**(Br)<sub>2</sub> im Folgenden besprochen werden. B–B-Bindungslängen von 1.710(4) Å für **11**(Br)<sub>2</sub> und 1.702(6) Å für **12**(Br)<sub>2</sub> zeigen in beiden Fällen eine intakte 2c2e-B–B-Bindung an. Der Abstand zwischen dem Boratom und dem Pyridin-Stickstoffatom beträgt jeweils 1.589(4) Å und 1.580(6) Å und ist damit mit dem Abstand in den Boracyclophanen vergleichbar. Die B–Br-Bindungen betragen 2.073(4) Å für **11**(Br)<sub>2</sub> und 2.059(5) Å für **12**(Br)<sub>2</sub>. Zum Vergleich beträgt die B–Br-Bindung in [BrB(hpp)]<sub>2</sub>

2.101(3) Å.<sup>[80]</sup> Die kürzere Bindungslänge in den kationischen Verbindungen ist im Einklang mit der erschwerten Substitution dieser Bromid-Substituenten. **11**<sup>2+</sup> und **12**<sup>2+</sup> können als Bor-Analoga der Viologene von **L3** und **L2** betrachtet werden.

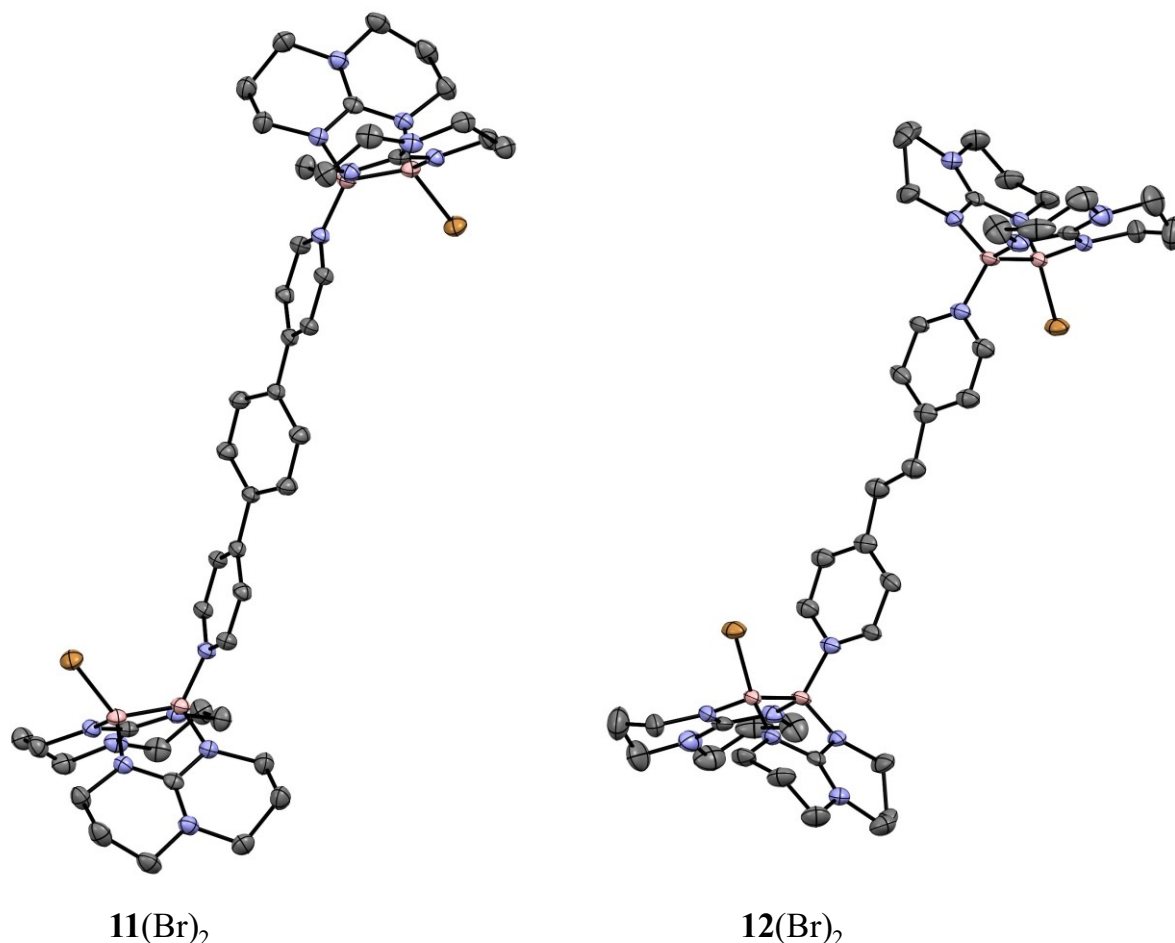


Abbildung 2.34. Molekülstruktur von **11**(Br)<sub>2</sub> und **12**(Br)<sub>2</sub>. Es sind nur die Kationen **11**<sup>2+</sup> und **12**<sup>2+</sup> gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Ein für das Redoxverhalten wichtiger struktureller Parameter der Viologene ist die Verdrehung der aromatischen Ringe gegeneinander, was die Effizienz der  $\pi$ -Überlappung und damit die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen bestimmt. Die Torsion zwischen Pyridinen und dem Benzol-Ring beträgt in **11**<sup>2+</sup> etwa 25° und ist damit vergleichbar mit der Torsion im entsprechenden Boracyclophan **3**<sup>4+</sup>. Die Torsion der Pyridin-Ebene gegen die C–C-Doppelbindung in **12**<sup>2+</sup> beträgt lediglich 2.2(8)°. Es ist daher eine sehr gute Kommunikation der beiden Pyridin-Redoxzentren zu erwarten und damit eine große Separation der  $E_{1/2}$ -Werte

im Cyclovoltammogramm. Das Cyclovoltammogramm von **12**(Br)<sub>2</sub> wurde in DCM aufgenommen und ist in Abbildung 2.35 gezeigt.

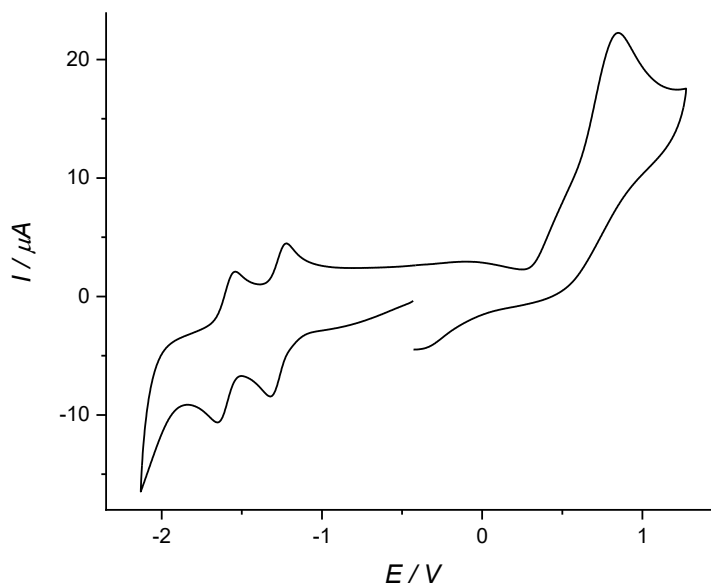


Abbildung 2.35. Cyclovoltammogramm von **12**(Br)<sub>2</sub> in DCM bei 298 K mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s, referenziert auf Fc<sup>+</sup>/Fc.

Es können zwei reversible Elektronenübertragungen beobachtet werden bei  $E_{1/2}$ -Werten von -1.33 und -1.66 V. Die Redoxprozesse sind also um 330 mV aufgespalten. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Potentialunterschied der zweiten und dritten Reduktion des entsprechenden Boracyclophans **2**<sup>4+</sup> von 270 mV.<sup>[8]</sup> Die Oxidation der B–B-Bindung wird bei 0.84 V beobachtet. Sie tritt bei allen untersuchten, offenen Verbindungen auf und wird durch Einbindung des Diborans in die zyklische Struktur der Boracyclophane erschwert.

Das UV-Vis Spektrum zeigt, ähnlich wie die Spektren der Boracyclophane, eine scharfe Bande, die dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zugeordnet werden kann, mit einem Absorptionsmaximum bei 299 nm und eine breitere Bande bei 402 nm. Diese Bande entspricht einem Charge-Transfer von den B–B-Bindungen auf die Viologen-Einheiten.

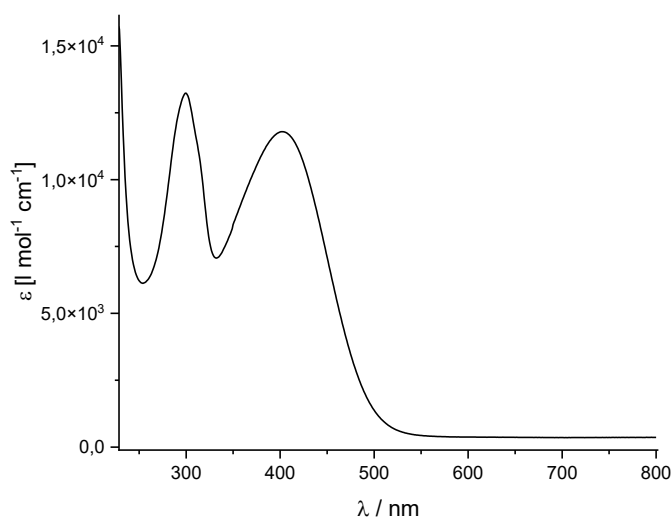


Abbildung 2.36. UV-Vis Spektrum von **12**(Br)<sub>2</sub> in DCM bei Raumtemperatur.

Abbildung 2.37 zeigt das HOMO und LUMO, erhalten durch DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP). Das LUMO ist ausschließlich im  $\pi$ -System der Viologen-Einheiten lokalisiert. Das HOMO ist überwiegend an der B–B-Bindung und den Bromatomen lokalisiert.

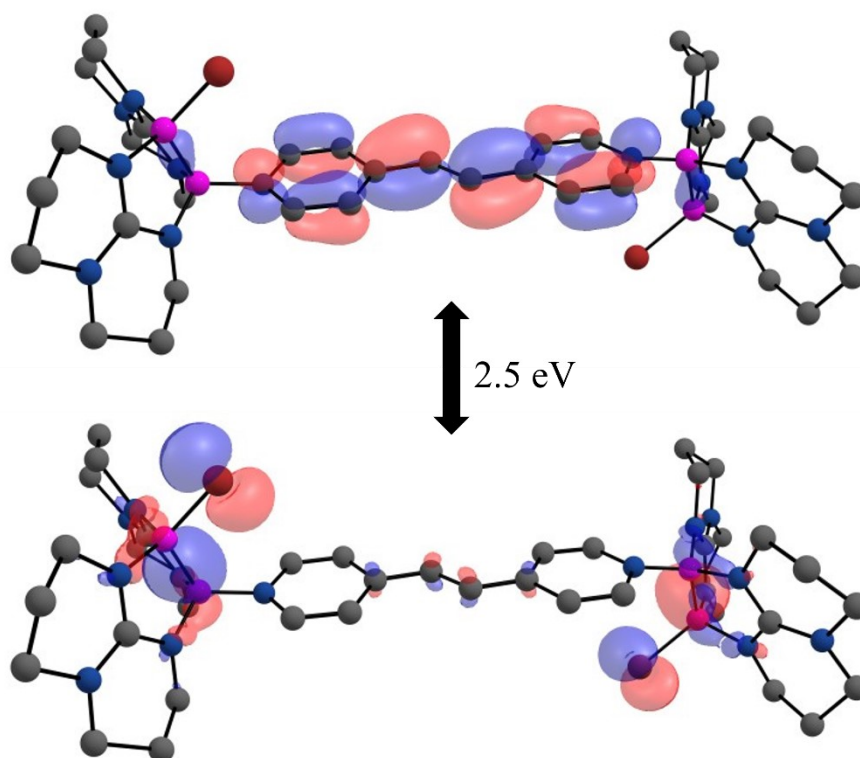


Abbildung 2.37. Visualisierung des mit DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) erhaltenen HOMO-LUMO-Übergangs von **12**<sup>2+</sup>.

Der Charge-Transfer entspricht somit einem HOMO-LUMO-Übergang. Die HOMO-LUMO-Lücke wurde zu 2.5 eV bestimmt, was 496 nm entspricht. Ein Ergebnis mit größerer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wurde durch TD-DFT-Rechnung mit der Funktional/Basissatz-Kombination CAM-B3LYP/def2-TZVP erhalten. So wurde ein HOMO-LUMO-Übergang bei 413 nm bestimmt.

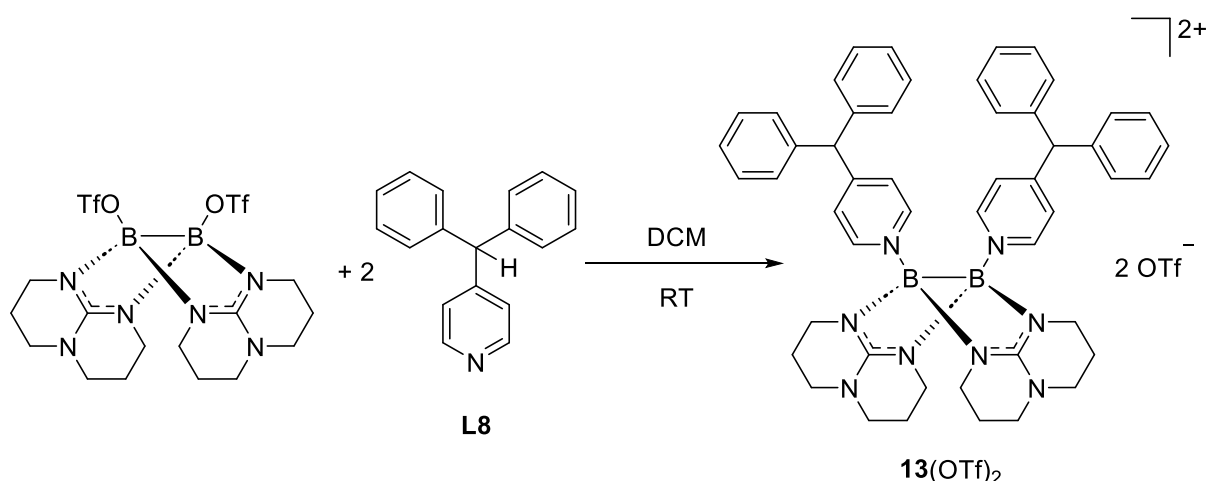
Um die Eignung der Verbindung **12**(Br)<sub>2</sub> zur Synthese asymmetrischer Cyclophane zu testen, wurde zunächst versucht die Cyclophan-Verbindung **2**(Br)<sub>4</sub> darzustellen. Hierzu wurde **12**(Br)<sub>2</sub> mit **L2** in *ortho*-Difluorbenzol bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Es konnte die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden, der weder in DCM noch in Acetonitril löslich war. Eine schlechtere Löslichkeit des Salzes **2**(Br)<sub>4</sub> im Gegensatz zu **2**(OTf)<sub>4</sub> ist aufgrund der Bromid-Gegenionen plausibel. Durch Lösen in DMSO konnte der Niederschlag untersucht werden. Es konnte jedoch kein Produkt identifiziert werden. An dieser Stelle muss erwähnt sein, dass **2**<sup>4+</sup> in DMSO nicht stabil ist und daher zwar im Niederschlag enthalten sein aber in Lösung nicht gefunden werden könnte. Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht, die Bromid-Gegenionen und Bor-gebundenen Brom-Substituenten durch Triflate zu ersetzen und so die Löslichkeit von Produkten und Edukten zu erhöhen, aber auch durch Einführung einer besseren Abgangsgruppe an den Boratomen Substitutionsreaktionen zu erleichtern. Als Reagenzien hierfür wurden Silbertriflat und Methyltriflat verwendet, deren Einsatz jedoch nur zum Zerfall der Diboran-Einheit führte, was durch die Abspaltung der hpp-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum erkennbar ist. Die Schließung von **12**<sup>2+</sup> durch einen weiteren Dipyridyl-Linker zu einem tetrakationischen Boracyclophan ist nicht gelungen.

## 2.2 Chemie Diphenylpyridylmethan-substituierter Diboran-Kationen

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität von Diboran-Kationen mit Diphenyl(4-pyridyl)methan-Liganden diskutiert. Dabei wird zunächst ein neuer Reaktionstyp der Guanidinat-verbrückten Diborane vorgestellt, der der oxidativen Addition von organischen Substraten an Übergangsmetallkomplexen ähnelt. Die Verbindungen  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$ , die durch Substitutionsreaktionen mit Pyridin-Basen selektiv zu di- bzw. monokationischen Verbindungen umgesetzt werden können, dienen hierbei durch ihren Lewis-Akzeptor- und  $\pi$ -Donor-Charakter als metallomimetische Diboran-Verbindungen.

### 2.2.1 Synthese eines dikationischen Diphenylpyridylmethan-substituierten Diborans

Zunächst soll die Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit dem Liganden Diphenyl(4-pyridyl)methan (**L8**) vorgestellt werden. Die Umsetzung, durchgeführt bei Raumtemperatur in DCM, führte zur erwarteten dikationischen Diboran-Verbindung **13**(OTf)<sub>2</sub> (Schema 2.14).



Schema 2.14. Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit zwei Äquivalenten **L8** zur dikationischen Verbindung **13**(OTf)<sub>2</sub>.

**13**(OTf)<sub>2</sub> wurde durch mehrmaliges Lösen in DCM und anschließender Fällung durch *n*-Pentan aufgereinigt und konnte mit einer Ausbeute von 32% in Reinform erhalten werden. Es findet eine zweifache Substitution der Triflat-Ionen durch die Pyridine von **L8** statt. Die quantitative Bildung von **13**(OTf)<sub>2</sub> konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bewiesen werden. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum der Verbindung wurde nur ein Signal bei 4.09 ppm erhalten, was im Einklang mit der symmetrischen Substitution des Diborans ist. Auch das <sup>19</sup>F-NMR Spektrum zeigt die vollständige Substitution der Triflat-Ionen. Im



$^1\text{H-NMR}$  Spektrum wurde ein Dublett bei 8.39 ppm erhalten, das den CH-Gruppen in direkter Nachbarschaft zum Pyridin-Stickstoff zugeordnet werden kann. Ein Multiplett bei 7.35-7.28 ppm und ein Dublett bei 6.95 ppm kann den übrigen Protonen der **L8**-Einheiten zugeordnet werden. Die hpp-Signale werden als komplex aufgespaltene Multipletts bei 3.45-3.24 ppm und 2.28-1.93 ppm beobachtet. Im  $\text{ESI}^+$  Massenspektrum wird die Verbindung in Form des Monokations  $\mathbf{13}(\text{OTf})^+$  bei  $m/z = 937.4196$  detektiert. Es konnten Kristalle zur Kristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die erhaltene Festkörperstruktur ist in Abbildung 2.38 gezeigt.

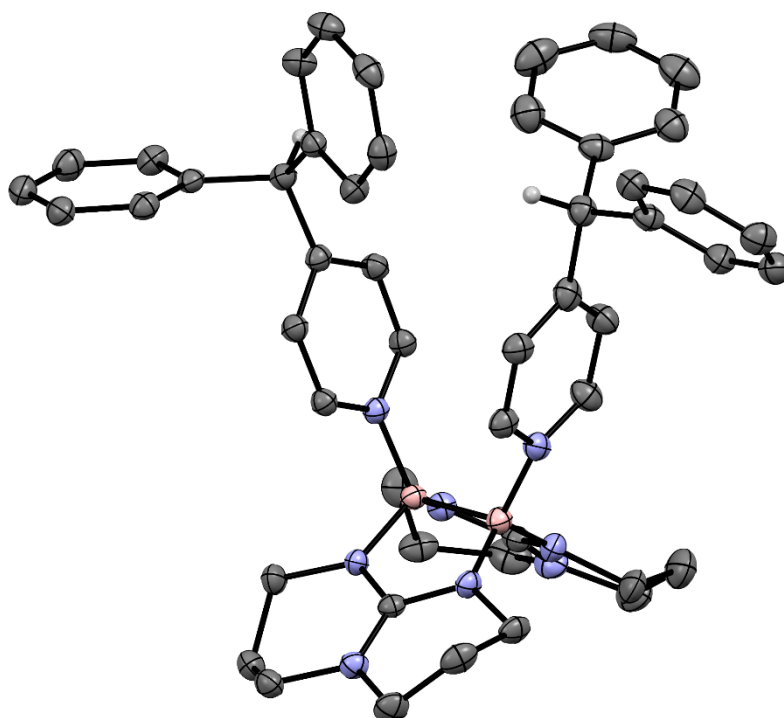


Abbildung 2.38. Molekülstruktur von  $\mathbf{13}(\text{OTf})_2$ . Es ist nur das Kation  $\mathbf{13}^{2+}$  gezeigt. Wasserstoffatome (nur *CHPh*-Wasserstoffatome sind gezeigt), Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Der B–B-Abstand von 1.710(3) Å liegt im Bereich von B–B-Bindungen. Die B–N-Bindungslängen zwischen den Boratomen und den koordinierenden Pyridinen betragen 1.591(3) und 1.583(3) Å. Der Abstand zwischen den quartären Kohlenstoffatomen der Pyridine beträgt 4.482(3) Å. Damit liegen die Pyridine trotz der sterisch anspruchsvollen Diphenylmethan-Gruppen näher zusammen als in der Verbindung  $\mathbf{7}(\text{OTf})_2$  (vergleiche Kapitel 2.1.4).

Die Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit zwei Äquivalenten **L8** kann durch NMR-Spektroskopie zeitlich verfolgt werden. Die vollständige Substitution des ersten Triflat-Ions erfolgt unmittelbar nach Zugabe des Lösungsmittels zur Eduktmischung. Die Substitution des zweiten Triflat-Ions erfolgt wesentlich langsamer und kann daher durch  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektroskopie erfasst werden. Abbildung 2.39 zeigt das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum der Reaktion nach 18 Stunden Reaktionszeit. Zu diesem Zeitpunkt können zwei Peaks beobachtet werden. Das intensivere Signal bei  $-78.95$  ppm kann freien Triflat-Ionen zugeordnet werden, die durch **L8**-Moleküle substituiert wurden. Das Signal bei  $-78.38$  ppm ist Bor-gebundenem Triflat und somit der in Abbildung 2.39 gezeigten monokationischen Zwischenstufe **14**<sup>+</sup> zuzuordnen. Das Edukt  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  wurde vollständig verbraucht. Nach 18 Stunden Reaktionszeit liegt das Diboran zu 40% als monokationisches Zwischenprodukt und zu 60% als dikationisches Endprodukt vor. Mit Fortschreiten der Reaktion nimmt die Intensität des Zwischenprodukts ab und nach 48 Stunden kann ein vollständiger Umsatz zu **13**(OTf)<sub>2</sub> beobachtet werden.

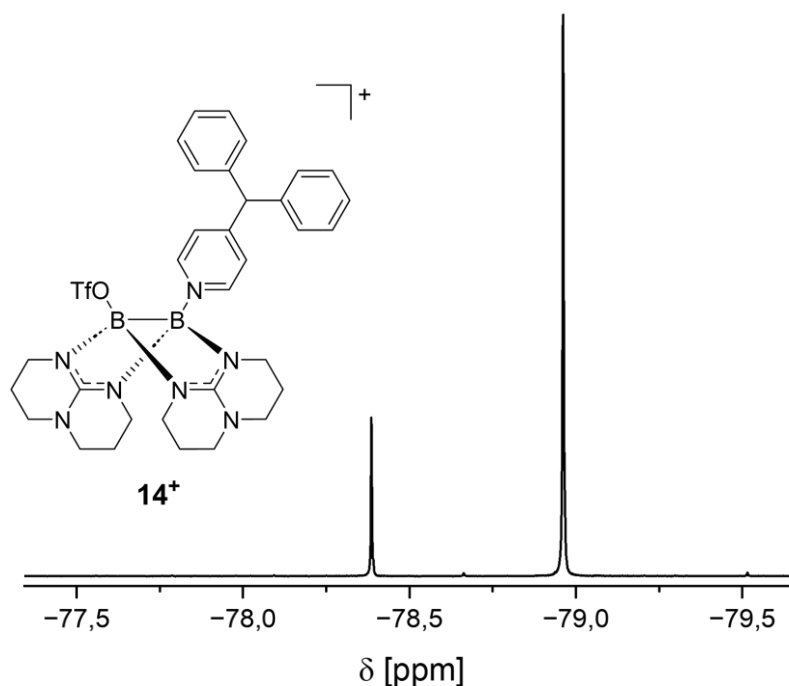


Abbildung 2.39.  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum in  $\text{DCM-}d_2$  der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L8** nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur.

Es ist bekannt, dass die Geschwindigkeit der Triflat-Substitution an solchen monokationischen Diboranen sowohl von der Stärke der substituierenden Base als auch von

elektronenschiebenden und elektronenziehenden Effekten des Substituenten am anderen Boratom abhängt.<sup>[194]</sup> Da **L8** weder stark elektronenziehende noch elektronenschiebende Substituenten besitzt, muss im hier diskutierten Fall von einem starken sterischen Einfluss der verwendeten Pyridin-Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen werden. Die sterisch-anspruchsvollen Diphenylmethan-Einheiten bewirken eine merkliche Verlangsamung der zweiten Triflat-Substitution. Durch Umsatz von nur einem Äquivalent **L8** mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  sollte daher das monokationische Zwischenprodukt **13(OTf)** erhalten werden. Durch NMR-Spektroskopie konnte die Bildung dieser Verbindung als einziges Produkt der Reaktion nachgewiesen werden. Sie konnte allerdings aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit nicht isoliert oder weiter untersucht werden. Durch  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie konnte die unsymmetrische Substitution des Diborans bestätigt werden. Es wurden zwei Signale gleicher Intensität bei 6.27 ppm und 1.04 ppm erhalten. Auch das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei -78.39 ppm und -78.96 ppm. Bor-gebundenes und freies Triflat liegen in gleichem Verhältnis vor.

**13(OTf)<sub>2</sub>** ist ein fast farbloser, blass-gelber Feststoff. Im UV-Vis Spektrum wird eine breite Bande mit einem Absorptionsmaximum von 285 nm und einem Extinktionskoeffizienten von  $9.1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. **L8** besitzt dagegen ein schwaches Absorptionsmaximum bei 259 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $2.8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 2.40 zeigt die UV-Vis Spektren von **13(OTf)<sub>2</sub>** und **L8** im Vergleich.

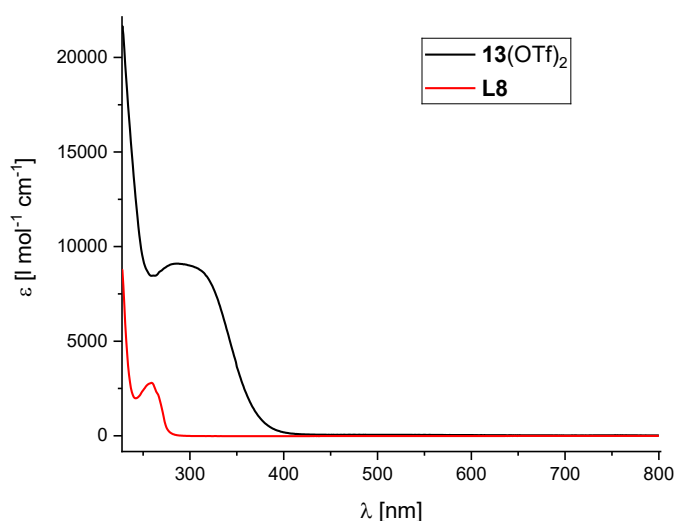


Abbildung 2.40. UV-Vis Spektren von **13(OTf)<sub>2</sub>** und **L8** in DCM bei Raumtemperatur.

Durch zwei Pyridin-Einheiten in  $\mathbf{13}^{2+}$  ist mit einer ungefähren Verdopplung des Extinktionskoeffizienten zu rechnen bezüglich des Edukts **L8**. Der starke Anstieg der Absorption und die Verbreiterung dieser Bande kann allein hierdurch jedoch nicht erklärt werden. Es ist daher ein Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die Pyridin-Einheiten denkbar. Im Vergleich zu den in Kapitel 2.1 vorgestellten Boracyclophanen wäre dieser CT-Übergang blauverschoben, was im Einklang mit dem geringen Elektronen-Akzeptor-Charakter von **L8** ist.

### 2.2.2 Halogenid-gekoppelter Elektronen-Transfer mit elektronenreichen Diboranen

In diesem Kapitel soll die Reaktion der Diboran-Verbindung  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit den Liganden **L9** und **L10**, gezeigt in Abbildung 2.41, vorgestellt werden.

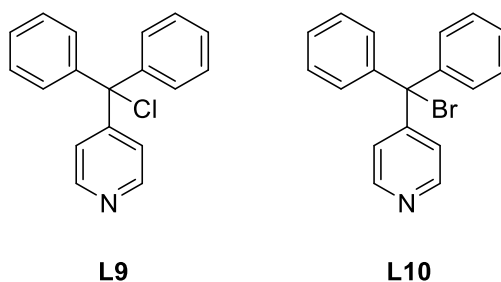
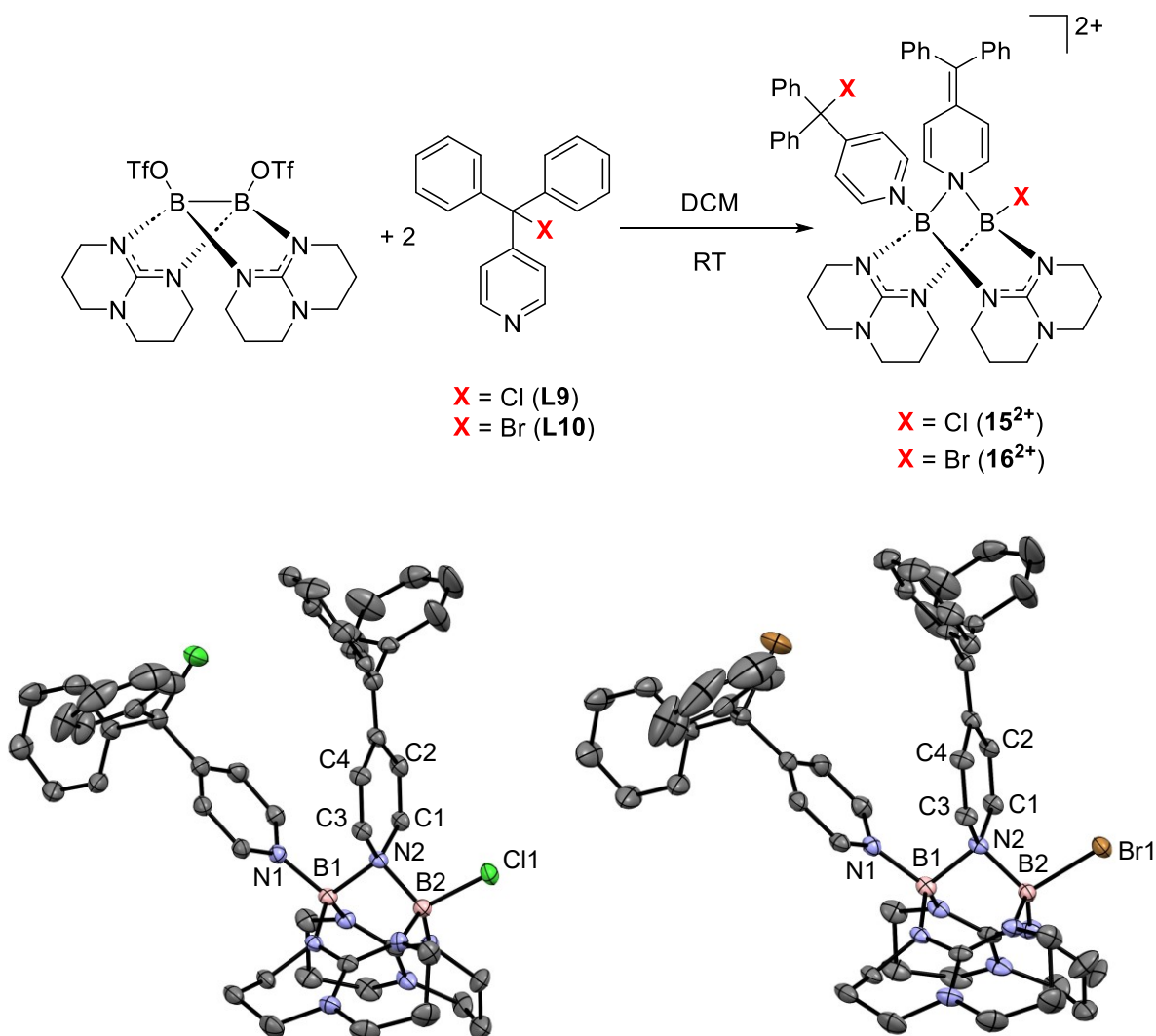


Abbildung 2.41. Strukturformeln der in diesem Kapitel diskutierten Liganden Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan (**L9**) und Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan (**L10**).

$[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  wurde mit je zwei Äquivalenten der Pyridin-Base **L9** bzw. **L10** bei Raumtemperatur in DCM umgesetzt. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit konnten die Produkte  $\mathbf{15}(\text{OTf})_2$  und  $\mathbf{16}(\text{OTf})_2$  erhalten werden. Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in die Reaktionslösungen wurden von beiden Verbindungen Kristalle erhalten. Die durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Schema 2.15 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Hauptprodukte der Reaktion keine einfachen Substitutionsprodukte sind, wie es bei  $\mathbf{13}(\text{OTf})_2$  der Fall war. Zwar haben je zwei Ligand-Moleküle mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  reagiert, doch fand augenscheinlich eine Umlagerung eines Halogenid-Ions vom Methan-Kohlenstoff auf eines der Boratome statt. Dabei wurde der Ligand reduziert und die Diboran-Einheit oxidiert. Der reduzierte Ligand nimmt eine verbrückende Stellung zwischen den Boratomen der Diboran-Einheit ein. Mit 2.449(5) Å für  $\mathbf{15}(\text{OTf})_2$  und 2.441(6) Å für  $\mathbf{16}(\text{OTf})_2$  sind die B–B-Abstände stark aufgeweitet, was die Oxidation der Boratome bestätigt. Es liegen keine B–B-Bindungen mehr vor. Die C–C-Abstände im verbrückenden Liganden

liegen für  $\mathbf{15}(\text{OTf})_2$  bei 1.324(6) Å (C1–C2) und 1.323(5) Å (C3–C4). Sie sind verkürzt im Vergleich zu den C–C-Abständen in **L9**. Der Doppelbindungscharakter ist demnach zwischen diesen C-Atomen stärker ausgeprägt als in Pyridin üblich. Dies bestätigt die Reduktion des Liganden unter Dearomatisierung des Pyridins. Ähnliches wird für  $\mathbf{16}(\text{OTf})_2$  erhalten. Hier betragen die Abstände 1.327(5) Å für C1–C2 und für C3–C4.



Schema 2.15. Schematische Darstellung der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit den Liganden **L9** bzw. **L10** zu  $\mathbf{15}^{2+}$  und  $\mathbf{16}^{2+}$ . Darunter sind die Molekülstrukturen von  $\mathbf{15}(\text{OTf})_2$  und  $\mathbf{16}(\text{OTf})_2$  abgebildet. Es sind nur die Kationen  $\mathbf{15}^{2+}$  und  $\mathbf{16}^{2+}$  gezeigt. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Strukturen der Dikationen  $\mathbf{15}^{2+}$  und  $\mathbf{16}^{2+}$  können daher als Dienamin-verbrückte Diborane beschrieben werden. Tabelle 2.4 gibt ausgewählte Bindungslängen dieser Verbindungen wieder.

Tabelle 2.4. Ausgewählte Bindungslängen der Festkörperstrukturen von **15**(OTf)<sub>2</sub> und **16**(OTf)<sub>2</sub>.

Bindung	<b>15</b> (OTf) <sub>2</sub>	<b>16</b> (OTf) <sub>2</sub>
B1···B2	2.449(5)	2.441(6)
C1–C2	1.324(6)	1.327(5)
C3–C4	1.323(5)	1.327(5)
B1–N1	1.581(6)	1.585(5)
B1–N2	1.614(4)	1.618(4)
B2–N2	1.591(6)	1.592(5)
B2–C11	1.857(4)	--
B2–Br1	--	2.050(5)

**15**(OTf)<sub>2</sub> konnte in Reinform mit einer Ausbeute von 47% isoliert werden. Die Synthese von **16**(OTf)<sub>2</sub> zeigte allerdings eine ausgeprägte Bildung eines Nebenprodukts, das nicht vom Hauptprodukt getrennt werden konnte. **16**(OTf)<sub>2</sub> konnte daher nicht in Reinform erhalten werden.

**15**(OTf)<sub>2</sub> zeigt im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum zwei Signale bei 3.09 ppm und 4.17 ppm, die auf die unsymmetrische Substitution des Diborans zurückzuführen sind. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum besitzt zwei markante Signal-Paare. Zwei Dubletts bei 8.85 ppm und 7.90 ppm können den Wasserstoffatomen der Pyridin-Einheit zugeordnet werden. Zwei Dubletts bei 6.43 ppm und 6.18 ppm können der Dienamin-Einheit zugeordnet werden. Aufgrund des Verlusts der Aromatizität sind diese Signale stark hochfeldverschoben. Da die Bildung von **15**(OTf)<sub>2</sub> bei Raumtemperatur sehr langsam verläuft, konnte die Reaktion durch <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie verfolgt werden (siehe Abbildung 2.42). Zu Beginn der Reaktion bildet sich sehr schnell ein monokationisches Substitutionsprodukt. Ein ähnliches Zwischenprodukt wurde bereits bei der Bildung von **13**(OTf)<sub>2</sub> beobachtet und in Kapitel 2.2.1 diskutiert. In diesem Fall ist das gebildete Monokation durch zwei Dubletts bei 8.24 ppm und 7.64 ppm erkennbar (blau markiert in Abbildung 2.42). Sie sind der Pyridin-Einheit zuzuordnen. Die Hälfte der eingesetzten Stoffmenge von **L9** (im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum mit einem Signal bei 8.56 ppm erkennbar) wird bei Bildung des monokationischen Zwischenprodukts umgesetzt. Nach etwa einem Tag wird ein weiteres Dublett-Paar bei 7.50 ppm und 8.56 ppm beobachtet. Es kann dem zweifachen Substitutionsprodukt aus [(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub> und **L9** zugeordnet werden (rot markiert

in Abbildung 2.42). Gleichzeitig werden im Bereich unter 6.8 ppm schwache Signale erhalten, die mit der Zeit zunehmen, während die Signale des mono- und dikationischen Substitutionsprodukts langsam abnehmen. Diese schwachen Signale können Spezies mit reduzierten Pyridin-Einheiten, also Dienamin-Einheiten, zugeordnet werden. Dies weist darauf hin, dass die Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf den Liganden nur langsam und überwiegend aus dem dikationischen Zwischenprodukt heraus stattfindet. Nach etwa zwei Tagen Reaktionszeit sind die Produkt-Signale bereits eindeutig erkennbar. Ab diesem Zeitpunkt wird nur noch eine Zunahme der Produkt-Signale und eine Abnahme der übrigen Signale beobachtet. Mit dem Fortschreiten der Reaktion wird auch eine Farbänderung beobachtet. Die Reaktionslösung nimmt eine gelbe Farbe an, die mit der Bildung der Substitutionsprodukte intensiver wird und im Zuge der Bildung des Endprodukts wieder abnimmt. Diese Beobachtung kann durch den in Kapitel 2.2.1 bereits beschriebenen, schwachen Charge-Transfer-Übergang von der B–B-Bindung auf die eingesetzten Diphenylpyridylmethan-Liganden erklärt werden, der durch Oxidation der B–B-Bindung im Endprodukt nicht mehr stattfindet.

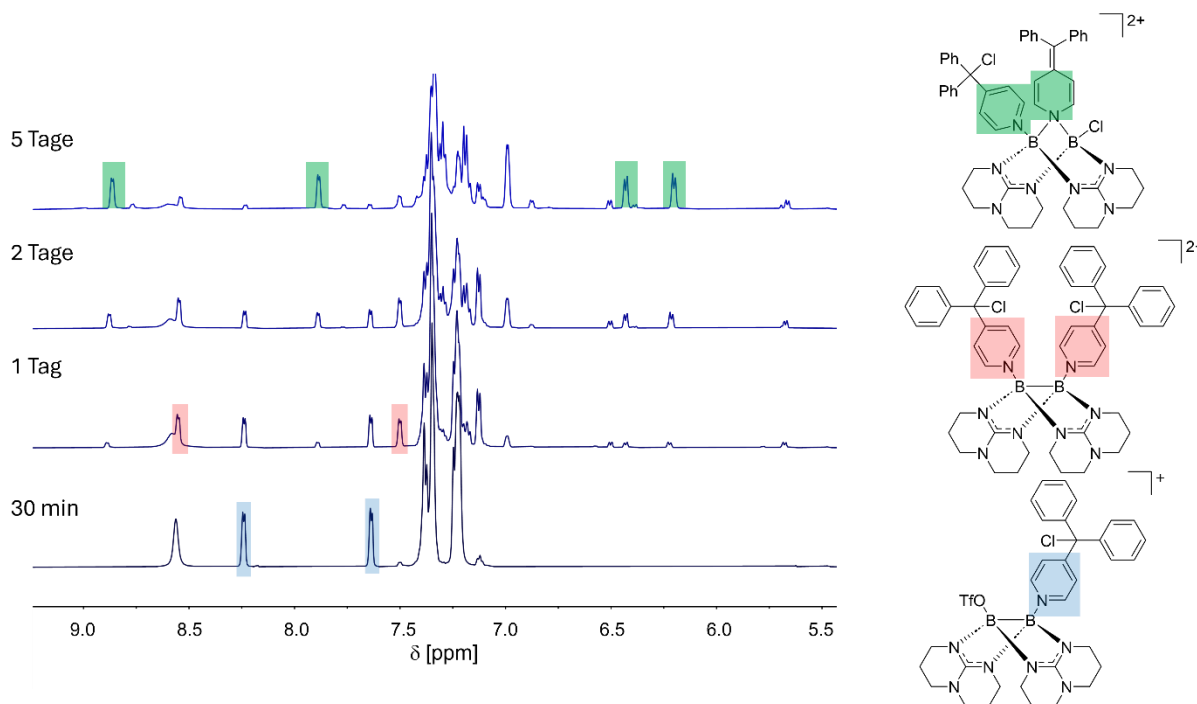


Abbildung 2.42. Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren in  $\text{DCM-}d_2$  der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L9** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Aufgrund dieser Beobachtungen kann ein Reaktionsweg für die Bildung von  $\mathbf{15}^{2+}$  postuliert werden. Zunächst bildet sich schrittweise durch Substitution der Triflat-Ionen ein dikationisches Zwischenprodukt mit intakter B–B-Bindung. Im Anschluss findet die Elektronenübertragung, verbunden mit der Umlagerung eines Chlorid-Ions, statt.

Als nächstes soll der zeitliche Verlauf der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L10** zum Produkt **16<sup>2+</sup>** betrachtet werden. Auch diese Reaktion wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.43 gezeigt.

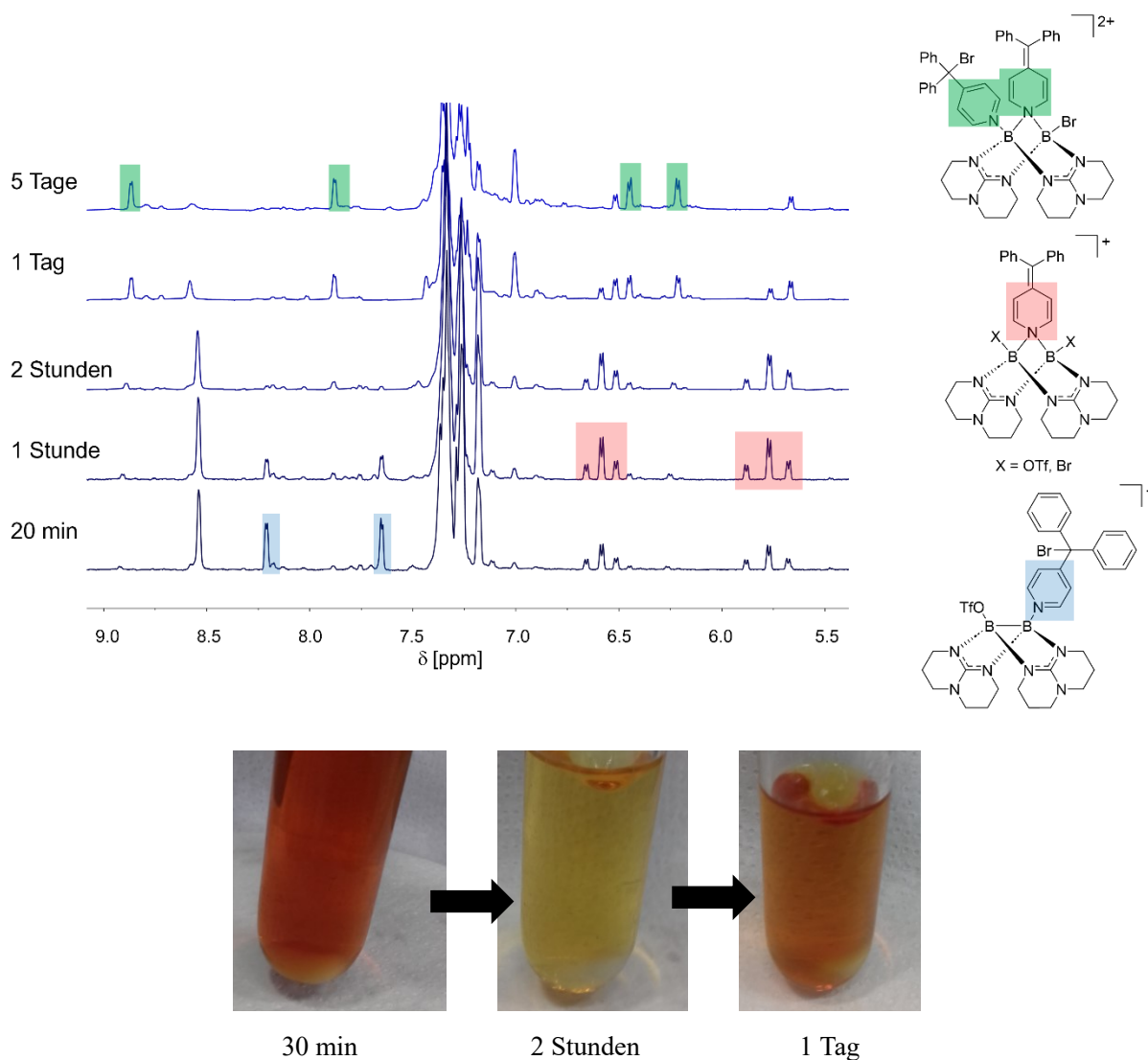


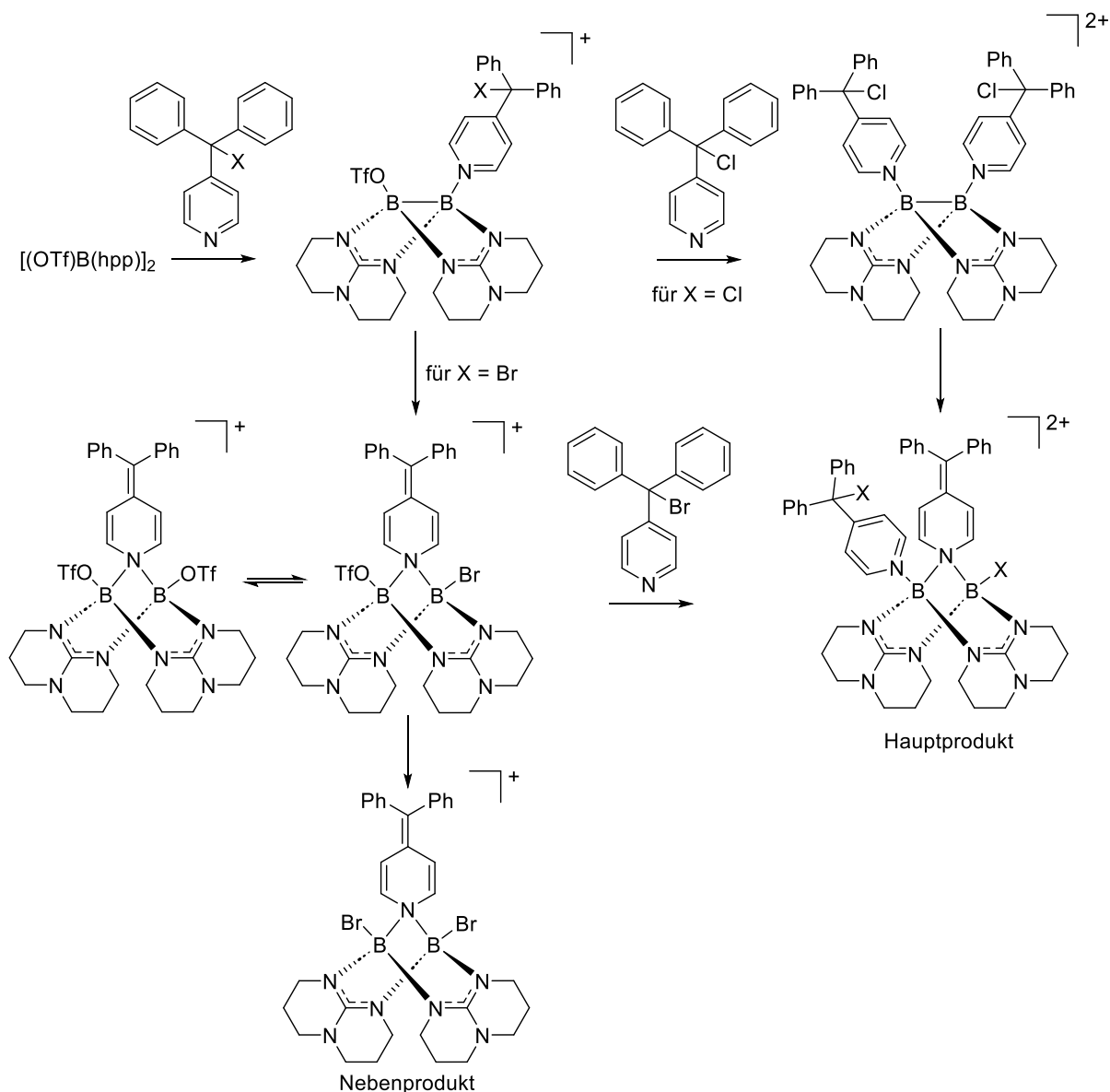
Abbildung 2.43. Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren in  $\text{DCM}-d_2$  der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L10** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die Bilder zeigen die Reaktionslösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Genau wie bei der Synthese von **13<sup>2+</sup>** und **15<sup>2+</sup>** wird zunächst die unmittelbare Bildung eines Monokations durch zwei Dubletts bei 8.21 ppm und 7.65 ppm beobachtet (blau markiert in Abbildung 2.43). Mit der Bildung dieses Zwischenprodukts geht eine rote Färbung der Reaktionslösung einher. Als Grund hierfür kann ein Charge-Transfer vom Diboran auf den Liganden angenommen werden. Bereits nach 20 Minuten wird die Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf den Pyridin-Liganden beobachtet. Drei neue Dublett-Paare können



Dienamin-verbrückten Diboran-Spezies zugeordnet werden. Diese Spezies müssen aus dem monokationischen Substitutionsprodukt aus  $[(OTf)B(hpp)]_2$  und **L10** durch einen intramolekularen Bromid-gekoppelten Elektronentransfer gebildet werden. Es ist anzunehmen, dass ein Metathese-Gleichgewicht zwischen drei Dienamin-verbrückten Diboran-Kationen mit unterschiedlichen Substituenten an den übrigen Koordinationsstellen des Diborans besteht. Das Dublett-Paar mit  $\delta = 6.50$  ppm und 5.72 ppm kann dem Dienamin-verbrückten Diboran mit zwei Bromsubstituenten zugeordnet werden. Diese Verbindung konnte gezielt durch Umsetzung von  $[BrB(hpp)]_2$  mit **L10** dargestellt werden. Die Synthese und Chemie dieser Verbindung wird in Kapitel 2.2.4 vorgestellt. Die zwei anderen Dublett-Paare (5.77 und 6.58 ppm sowie 5.88 und 6.66 ppm) sind demnach Dienamin-verbrückten Diboranen mit zwei Triflat-Substituenten oder einem Triflat- und einem Bromid-Substituenten zuzuordnen. Ihre gezielte Darstellung wird ebenfalls in Kapitel 2.2.4 diskutiert. Innerhalb weniger Stunden nimmt die Menge des Monokations ab und die Signale der Dienamin-Verbindungen nehmen zu. Hiermit ist ein Farbumschlag zu gelb verbunden, da in diesen Verbindungen kein Charge-Transfer mehr möglich ist. Es kommt nicht zur Bildung eines dikationischen Substitutionsprodukts wie bei der Synthese von **15**<sup>2+</sup>. Der Halogenid-gekoppelte Elektronentransfer von der B–B-Bindung auf den Pyridin-Liganden ist hier schneller als die Substitution des zweiten Triflat-Substituenten durch ein **L10**-Molekül. Als Grund hierfür kann das Bromid als wesentlich bessere Abgangsgruppe am Diphenyl(4-pyridyl)methan angeführt werden. Nach bereits 2 Stunden kann die langsame Bildung des Endprodukts beobachtet werden. Die Pyridin-Signale werden bei 8.87 ppm und 7.89 ppm erhalten, die Signale der Dienamin-Einheit bei 6.45 ppm und 6.21 ppm. Als Nebenprodukt verbleibt das zweifach Bromid-substituierte Dienamin-verbrückte Diboran in Lösung. Es ist daher davon auszugehen, dass **16**<sup>2+</sup> durch Substitution eines Triflat-Ions der Dienamin-verbrückten Diboran-Derivate gebildet wird. Die Bromide in diesen Zwischenprodukten werden nicht substituiert. Mit der Bildung von **16**<sup>2+</sup> ist ein erneuter Farbwechsel zu orange zu beobachten.

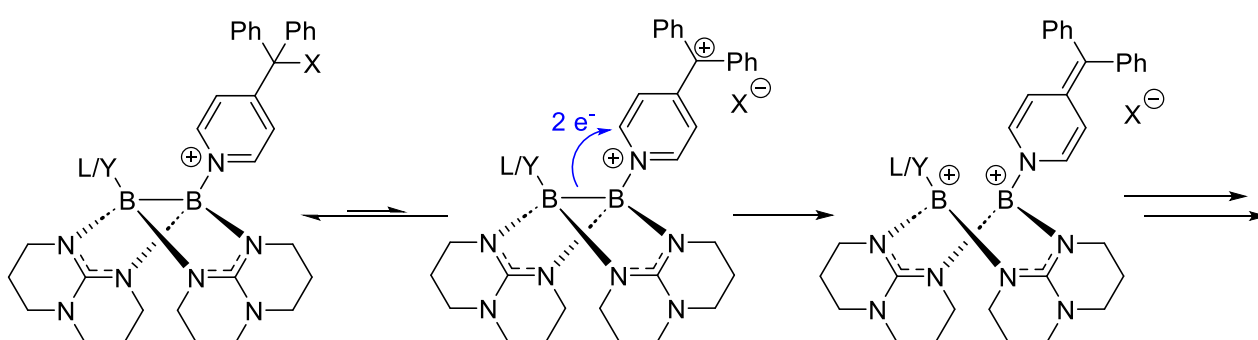
Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse können zwei unterschiedliche Reaktionswege für die Bildung von **15**<sup>2+</sup> und **16**<sup>2+</sup> postuliert werden, die in Schema 2.16 dargestellt sind. Der Reaktionsweg ist dabei von der Abgangsgruppe (in diesem Fall Chlorid oder Bromid) am Diphenyl(4-pyridyl)methan-Derivat abhängig.



Schema 2.16. Darstellung der postulierten Hauptreaktionspfade der Bildung von  $15^{2+}$  und  $16^{2+}$  durch Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit den Liganden **L9** und **L10**.

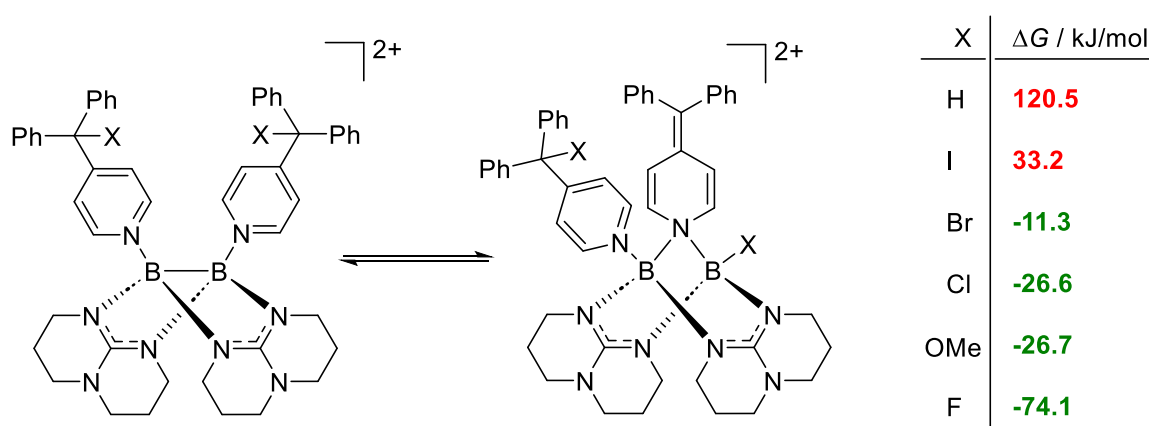
Mit einer schlechten Abgangsgruppe verläuft die Bildung des Hauptprodukts über ein dikationisches Substitutionsprodukt. Die Substitution des zweiten Triflat-Ions am Diboran verläuft dabei schneller als die intramolekulare Umlagerungsreaktion zum Dienamin-verbrückten Diboran. Mit einer guten Abgangsgruppe verläuft die Umlagerungsreaktion schneller und es kommt zur Bildung eines Dienamin-verbrückten Monokations. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Halogenid-gekoppelten intramolekularen Elektronenübertragung von der Abgangsgruppe am Diphenyl(4-pyridyl)methan-Derivat legt ein Dissoziationsgleichgewicht nahe, bei dem die Abgangsgruppe, also das Halogenid, vom Methan-C-Atom abgespalten wird, wodurch die

Elektronenaffinität des Pyridin-Liganden stark steigt. Die erhöhte Elektronenaffinität ermöglicht die Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf den Liganden. Daraufhin folgt die Umlagerung des reduzierten Liganden in die verbrückende Position und Anlagerung des Halogenid-Ions an das Diboran. Der vorgeschlagene Mechanismus der Halogenid-gekoppelten Elektronenübertragung ist in Schema 2.17 gezeigt. **L9** und **L10** wurden auch mit dem Dihydrido-Diboran  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$ , das keine Abgangsgruppe und somit keine Koordinationsstelle für die Liganden besitzt, umgesetzt. Es wurde eine unspezifische Produktbildung beobachtet. Dieser Umstand beweist die Notwendigkeit der Koordination der Liganden an die Diboran-Einheit zur erfolgreichen Produktbildung.



Schema 2.17. Postulierter Mechanismus der Halogenid-gekoppelten Elektronenübertragung.

Die Thermodynamik der Umlagerungsreaktion wurde durch DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP) in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe untersucht. Die Ergebnisse sind in Schema 2.18 zusammengefasst. Die Umlagerung ist endergon für Hydrid und Iodid als theoretische Abgangsgruppen und exergon für Fluorid, Chlorid, Bromid und Methanolat.



Schema 2.18. Freie Enthalpie (273.15 K, 1 atm) der Halogenid-gekoppelten Elektronenübertragung an hpp-verbrückten Diboran-Dikationen, erhalten durch DFT-Rechnungen (B3LYP+D3/def2-TZVP).

### 2.2.3 Methanolat- und Acetat-gekoppelter Elektronen-Transfer

Den theoretischen Untersuchungen zufolge sollte Methanolat ebenso wie Bromid und Chlorid zumindest thermodynamisch in der Lage sein, als wandernde Gruppe in der Umlagerungsreaktion zu fungieren. Allerdings stellt Methanolat eine sehr schlechte Abgangsgruppe dar und die Grenzen dieses neuen Reaktionsmusters hpp-verbrückter Diboran-Kationen müssen ebenso kinetisch betrachtet werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich daher mit der Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit den Liganden **L11** und **L12**, gezeigt in Abbildung 2.44, die Methanolat und Acetat als potentielle Abgangsgruppen tragen.

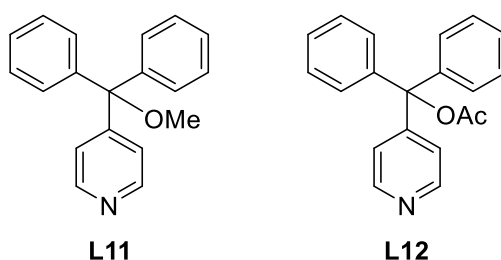
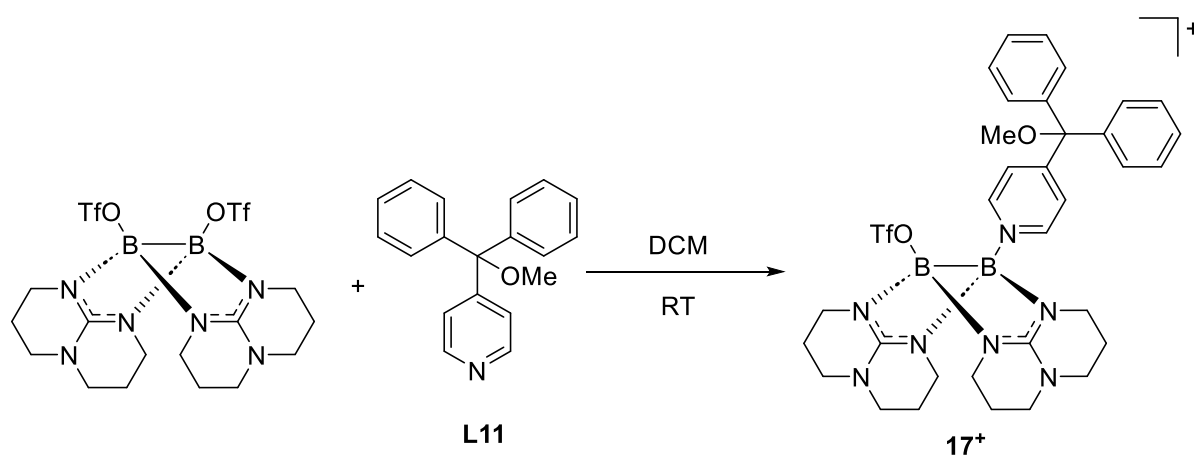


Abbildung 2.44. Strukturformeln der in diesem Kapitel diskutierten Liganden Methoxydiphenyl(4-pyridyl)methan (**L11**) und Diphenyl(4-pyridyl)methylacetat (**L12**).

Acetat ist eine wesentlich stärkere Base als Bromid und Chlorid. Etwa in gleichem Maße ist Methanolat eine stärkere Base als Acetat. Mit steigender Basizität der Abgangsgruppe wird eine höhere Energiebarriere für die Umlagerungsreaktion zu Dienamin-verbrückten Diboranen erwartet. Zur besseren Übersichtlichkeit und einer geringeren Zahl möglicher Produkte und Zwischenprodukte wurde  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit nur einem Äquivalent der Liganden umgesetzt. Dies sollte entweder in einem einfachen Substitutionsprodukt resultieren, wie es bei **14(OTf)** der Fall ist, oder in einem Dienamin-verbrückten Diboran ähnlich wie **15(OTf)<sub>2</sub>** und **16(OTf)<sub>2</sub>**.



Schema 2.19. Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit einem Äquivalent **L11** zur monokationischen Verbindung **17<sup>+</sup>**.

Als Erstes wurde  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit einem Äquivalent **L11** in DCM bei Raumtemperatur umgesetzt. Es wurde die schnelle Bildung eines monokationischen Substitutionsprodukts erwartet, wie es bereits bei den Reaktionen von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit den Liganden **L8-L10** beobachtet wurde. Tatsächlich wurde die monokationische Spezies **17<sup>+</sup>** (siehe Schema 2.19) bereits nach kurzer Zeit mittels NMR-Spektroskopie als einziges Produkt der Reaktion nachgewiesen.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum sind in Abbildung 2.45 gezeigt.

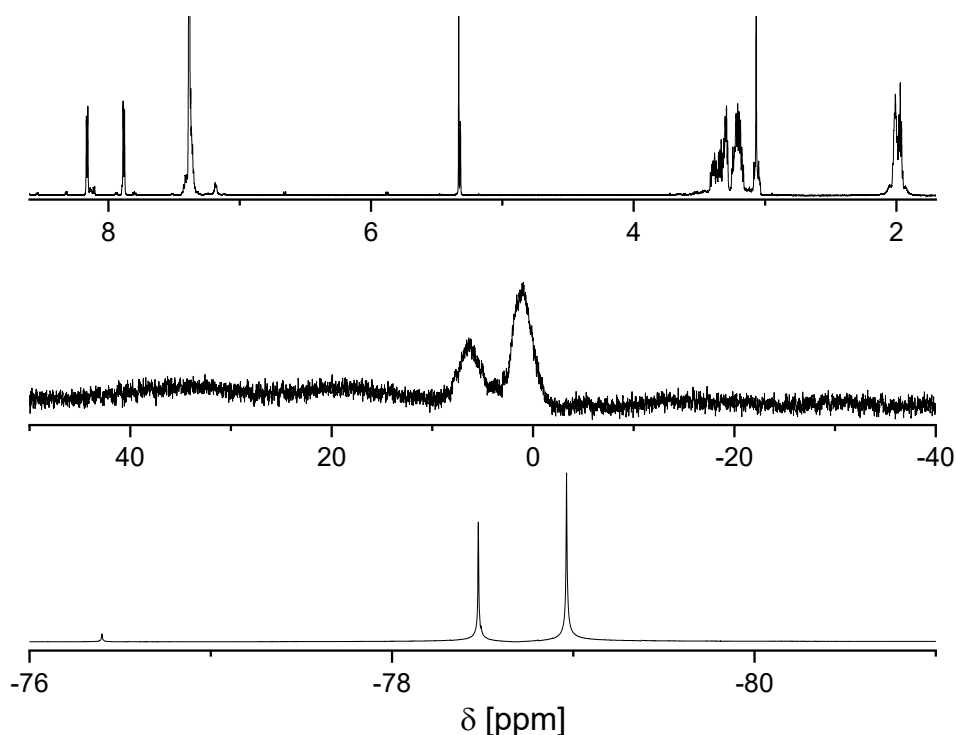


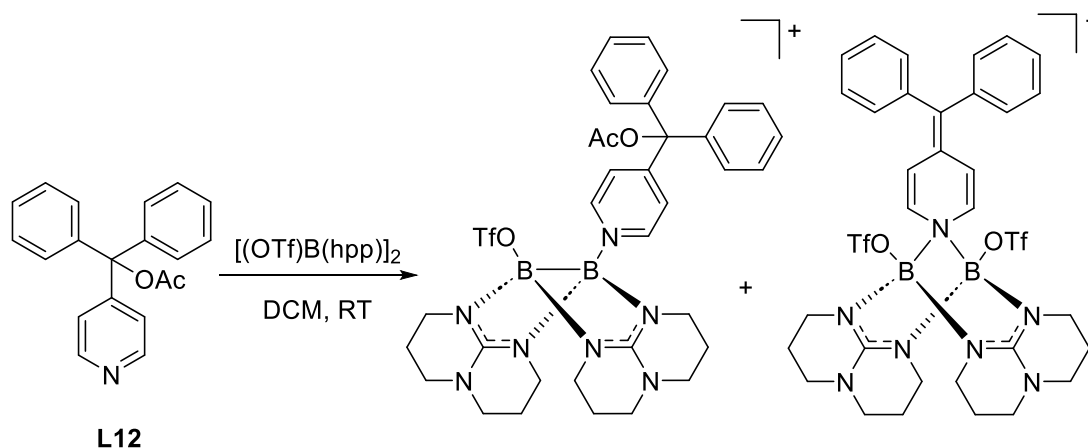
Abbildung 2.45.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum von **17(OTf)** in  $\text{DCM-}d_2$ .

Die hpp-Signale sind durch zwei Multipletts bei 3.42-3.07 ppm und 2.04-1.94 ppm erkennbar, die Phenyl-Gruppen als Multiplett bei etwa 7.4 ppm. Die Pyridin-Signale erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 8.17 ppm und 7.89 ppm. Die Methylgruppe wird bei 3.07 ppm als Singulett beobachtet. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum werden zwei Signale erhalten bei 6.22 ppm und 1.00 ppm. Dies zeigt die unsymmetrische Substitution der Diboran-Einheit. Die chemischen Verschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale sind ähnlich denen der monokationischen Verbindung **14(OTf)**. Auch das  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum ist erwartungsgemäß sehr ähnlich mit einem Signal bei -78.96 ppm, das freien Triflat-Ionen zugeordnet werden kann, und einem Signal bei -78.39 ppm, das dem Bor-gebundenen Triflat zugeordnet werden kann. **17(OTf)** konnte allerdings nicht in Reinform isoliert werden, da bereits nach Entfernen des

Lösungsmittels im Vakuum und erneutem Lösen in DCM eine teilweise Zersetzung der Verbindung beobachtet werden kann. Eine ähnliche Empfindlichkeit zeigte auch die vergleichbare Verbindung **14**(OTf).

Zwischen 7.0 ppm und 5.0 ppm, wo die chemischen Verschiebungen von Dienamin-Einheiten im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erwartet werden, werden bei der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L11** keine Signale erhalten. Auch nach 24 Stunden Reaktionszeit können keine Indizien für eine Elektronenübertragung von der Diboran-Einheit auf den Liganden gefunden werden. Die Reaktion wurde daher als nächstes in *ortho*-Difluorbenzol bei 80 °C durchgeführt, um durch Temperaturerhöhung die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Dies führte allerdings zur langsamen Zersetzung des Monokations **17**<sup>+</sup> unter Abspaltung der hpp-Liganden.

Methanolat erscheint den experimentellen Ergebnissen zufolge, eine zu schlechte Abgangsgruppe für die intramolekulare Umlagerung in Diphenylpyridylmethan-substituierten Diboran-Kationen zu sein. Als nächstes wurde daher der Ligand **L12**, der Acetat als potentielle Abgangsgruppe trägt, ebenfalls im Verhältnis 1:1 mit  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  in DCM bei Raumtemperatur umgesetzt. Durch die geringere Basizität als Methanolat sollte die Abspaltung von Acetat mit einer geringeren Energiebarriere verbunden sein.



Schema 2.20. Schematische Darstellung der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit einem Äquivalent **L12**.

Direkt nach Zugabe des Lösungsmittels zu den Edukten färbte sich die Reaktionslösung rot. Bereits nach 30 Minuten können verschiedene Produkt-Spezies durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie nachgewiesen werden. Es werden vier Signale erhalten, die den Methylgruppen verschiedener Acetat-Spezies zugeordnet werden können, darunter das Edukt **L12** bei 2.19 ppm. Der dazugehörige Bereich des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums ist in Abbildung 2.46 gezeigt.

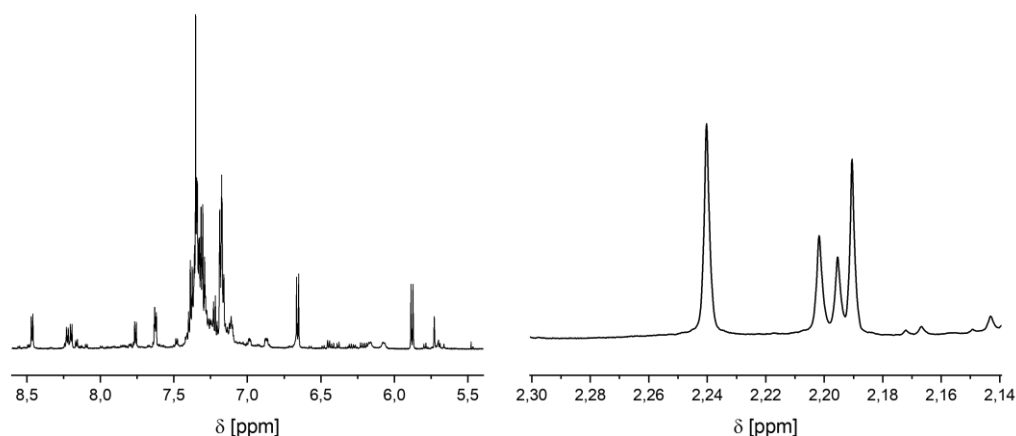
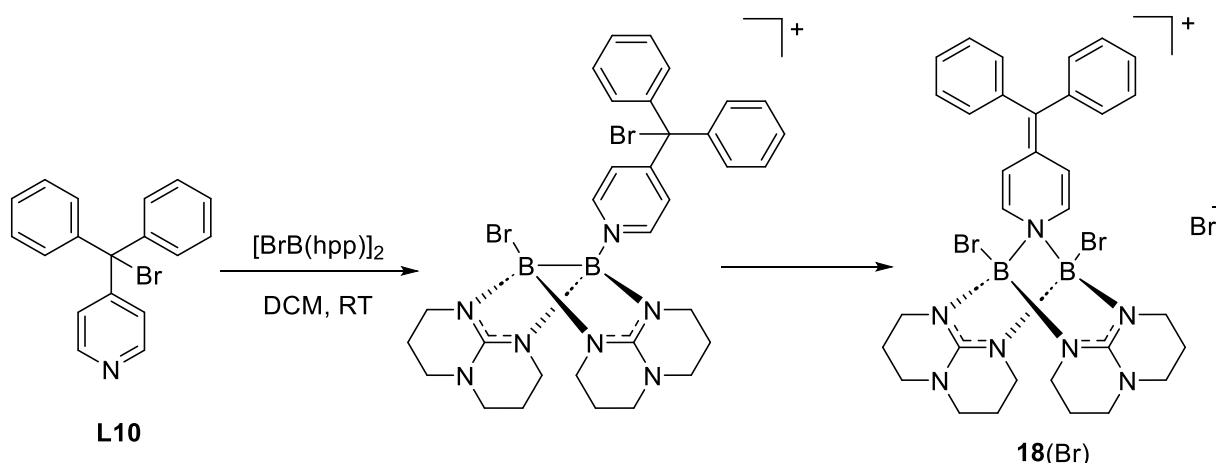


Abbildung 2.46. Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Reaktionslösung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L12** in  $\text{DCM-}d_2$ .

Zwei Dubletts bei 6.66 ppm und 5.88 ppm liegen im Bereich der Wasserstoffe von Dienamin-verbrückten Diboran-Verbindungen. Ein Dublett-Paar mit den gleichen chemischen Verschiebungen wurde bereits während der Bildung von **16**(OTf)<sub>2</sub> durch Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L10** gefunden (vergleiche Kapitel 2.2.2). Bei dem Hauptprodukt der Reaktion muss es sich daher um das zweifach Triflat-substituierte Dienamin-verbrückte Diboran-Monokation handeln. Diese Verbindung ist in Schema 2.20 als eines der Produkte der Reaktion dargestellt. Neben diesem Hauptprodukt wurden zwei Dublett-Paare im Bereich der Bor-gebundenen Pyridine beobachtet. Ein Dublett-Paar liegt bei 8.47 ppm und 7.62 ppm, das andere bei 8.20 ppm und 7.77 ppm. Diese Signale können einfachen Substitutionsprodukten aus  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  und **L12** zugeordnet werden. Mit längeren Reaktionszeiten nimmt die Anzahl der Signale im aromatischen Bereich und im Bereich der Dienamin-Signale zu. Ebenso wurden im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum mehrere Signale bei chemischen Verschiebungen von 3.39, 1.91, 0.36 und -0.32 ppm erhalten. Es konnte keine Verbindung aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig, dass der Ligand **L12** unter Abspaltung des Acetat-Ions durch die Diboran-Einheit reduziert wird.

### 2.2.4 Synthese und Chemie eines Dienamin-verbrückten Diboran-Monokations

Das bei der Synthese von **16**(OTf)<sub>2</sub> anfallende Nebenprodukt (vergleiche Kapitel 2.2.2) kann durch Reaktion von [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit **L10** gezielt hergestellt werden. Wie bereits gezeigt wurde, reagiert [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit Pyridin-Verbindungen bei Raumtemperatur selektiv zu monokationischen Diboranen. Nur ein Bromid wird unter den gewählten Bedingungen substituiert. [BrB(hpp)]<sub>2</sub> wurde daher bei Raumtemperatur in DCM mit einem Äquivalent **L10** umgesetzt. Zu Beginn liegt eine gelbe Reaktionslösung vor, was auf die Bildung eines einfachen Substitutionsprodukts hindeutet. Innerhalb einer Stunde entfärbt sich die Lösung vollständig und die vollständige Umwandlung des Substitutionsprodukts zur monokationischen Spezies **18**<sup>+</sup> kann durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 2.21 skizziert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **18**(Br) in 100% Ausbeute erhalten.



Schema 2.21. Schematische Darstellung der Umsetzung von [BrB(hpp)]<sub>2</sub> mit einem Äquivalent **L10** zur Verbindung **18**(Br).

Im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums wird ein Multiplett bei 7.38-7.29 ppm sowie ein Dublett bei 7.18 ppm erhalten. Diese Signale können den Phenyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Signale des reduzierten Pyridins erscheinen bei 6.50 und 5.72 ppm. Damit kann **18**<sup>+</sup> eindeutig als das bei der Synthese von **16**(OTf)<sub>2</sub> entstandene Nebenprodukt identifiziert werden. Erwartungsgemäß wird nur ein Signal im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum bei 4.22 ppm beobachtet. Im ESI<sup>+</sup> Massenspektrum wird ein Signal bei *m/z* = 702.1720 erhalten. Es entspricht dem Monokation **18**<sup>+</sup>.

Von **18**(Br) konnten keine Kristalle erhalten werden. Allerdings ermöglicht die quantitative Umsetzung der Edukte die Durchführung von Folgereaktionen ohne vorherige Aufreinigung



von **18**(Br). Die Verbindung wurde daher in einer Ein-Topf-Synthese mit Methyltriflat umgesetzt, um das Bromid-Gegenion durch Triflat auszutauschen. Die Umsetzung führte allerdings auch zum teilweisen Austausch eines Bromid-Substituenten durch ein Triflat-Ion. Nach Überschichten dieser Reaktionslösung mit *n*-Pentan wurden Cokristalle erhalten, die **18**(OTf) sowie die neue Verbindung **19**(OTf) enthielten. Die durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen Festkörperstrukturen sind in Abbildung 2.47 dargestellt.

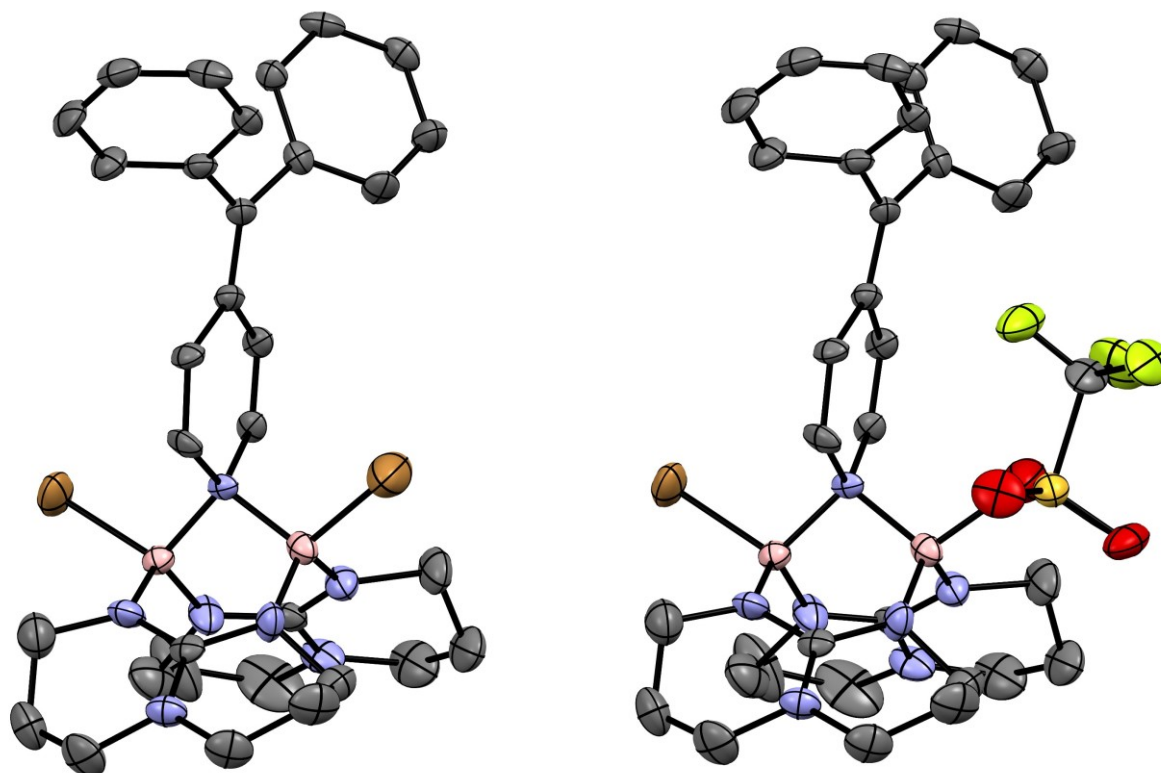


Abbildung 2.47. Molekülstrukturen von **18**<sup>+</sup> und **19**<sup>+</sup>, wie sie in Cokristallen von **18**(OTf) und **19**(OTf) gefunden wurden. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Anisotrope Verschiebungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Im Cokristall von **18**(OTf) und **19**(OTf) sind 40% der Elementarzellen mit dem Kation **18**<sup>+</sup> besetzt und 60% mit dem Kation **19**<sup>+</sup>. Der B–B-Abstand von 2.45(1) Å zeigt, dass keine B–B-Bindung mehr vorliegt. Mit Abständen zwischen den Boratomen und dem Stickstoffatom der Dienamin-Einheit von 1.61(1) Å und 1.60(1) Å liegt die Dienamin-Einheit symmetrisch verbrückend zwischen den Boratomen. Die B–Br-Bindungen sind mit 2.06(1) Å und 2.00(1) Å etwas kürzer als im Edukt [BrB(hpp)]<sub>2</sub>.<sup>[80]</sup>

Die Kristalle wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde neben den Signalen von **18**<sup>+</sup> zwei weitere Signale im Bereich der Dienamine gefunden. Diese Dubletts bei 5.77 ppm

und 6.58 ppm können der Dienamin-Einheit von  $\mathbf{19}^+$  zugeordnet werden. Hiermit kann ein weiteres Zwischenprodukt der Synthese von  $\mathbf{16}(\text{OTf})_2$  eindeutig identifiziert werden. Während  $\mathbf{18}^+$  in DCM-Lösung bei Raumtemperatur unter Luft und Feuchtigkeitsausschluss stabil ist, kann der langsame Zerfall von  $\mathbf{19}^+$  beobachtet werden. Nach 5 Tagen in DCM-Lösung sind die Signale von  $\mathbf{19}^+$  komplett verschwunden.

Durch Umsetzung von  $\mathbf{18}(\text{Br})$  mit einem Überschuss Methyltriflat (mehr als drei Äquivalente) kann  $\mathbf{18}^+$  schrittweise in die Spezies  $\mathbf{20}^+$  (Abbildung 2.48) umgewandelt werden. Diese Reaktion wurde aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen  $\mathbf{19}(\text{OTf})$  und  $\mathbf{20}(\text{OTf})$  in  $\text{DCM-}d_2$  durchgeführt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Aufreinigung und Isolierung des Endprodukts  $\mathbf{20}(\text{OTf})$  ist nicht gelungen.

Bei der Reaktion von  $\mathbf{18}(\text{OTf})$  mit Methyltriflat wird zunächst das Bromid-Gegenion substituiert, was durch die Bildung von Methylbromid erkannt werden kann. Methylbromid verbleibt in der Lösung und kann durch  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie mit einem Singulett bei 2.64 ppm beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der Methyl-Gruppe von Methyltriflat liegt bei 4.21 ppm.

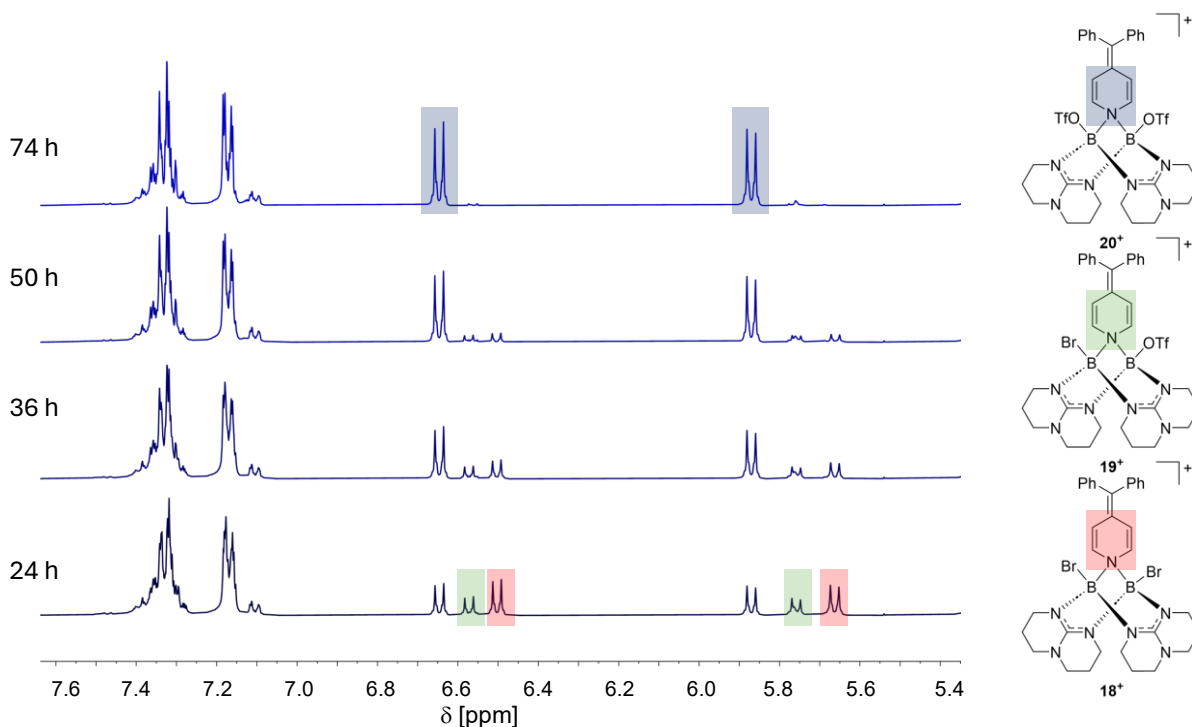


Abbildung 2.48. Ausschnitte der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren in  $\text{DCM-}d_2$  der Reaktionslösung von  $\mathbf{18}(\text{Br})$  mit  $\text{MeOTf}$  ( $>3$  eq.) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Darauf folgt die Substitution der Bromid-Substituenten an den Boratomen durch Triflate. Triebkraft der Reaktion kann hier die Bildung von Methylbromid sein. Bereits nach 24 Stunden können die drei Spezies **18**<sup>+</sup>-**20**<sup>+</sup> nebeneinander im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum beobachtet werden. Nach etwa drei Tagen liegt nur noch die doppelt Triflat-substituierte Spezies **20**<sup>+</sup> vor. Die Reaktion wurde ebenso durch <sup>19</sup>F- und <sup>11</sup>B-NMR Spektroskopie untersucht (Abbildung 2.49).

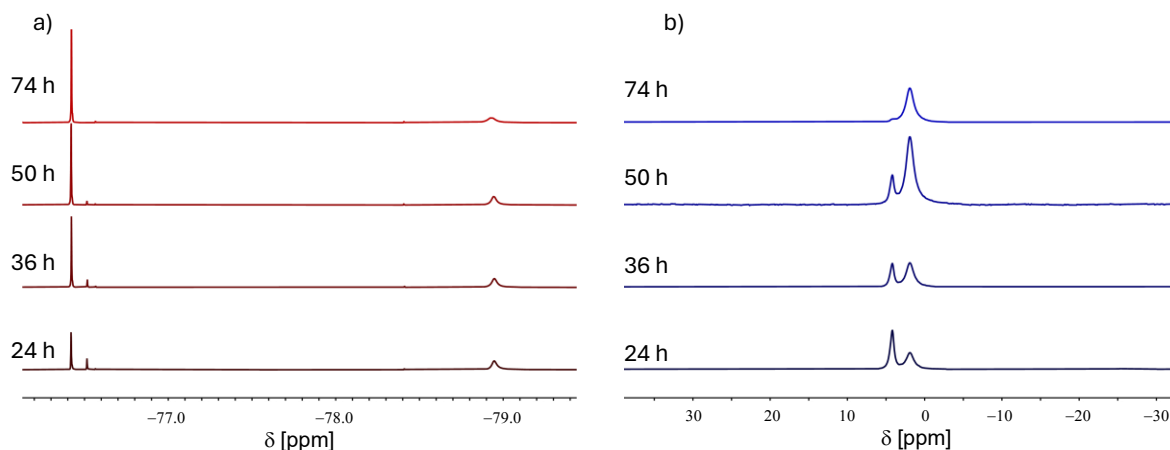


Abbildung 2.49. Ausschnitte der <sup>19</sup>F-NMR Spektren (a) und <sup>11</sup>B-NMR Spektren (b) in DCM-*d*<sub>2</sub> der Reaktionslösung von **18**(Br) mit MeOTf (>3 eq.) nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Neben ungebundenen Triflat-Ionen, deren Fluoratome eine chemische Verschiebung von -78.95 ppm aufweisen, werden zwei Bor-gebundene Triflate im <sup>19</sup>F-NMR Spektrum detektiert. Anhand der Intensitäten und des zeitlichen Verlaufs können die Signale den Kationen **19**<sup>+</sup> und **20**<sup>+</sup> zugeordnet werden. Das Triflat in **19**<sup>+</sup> wird bei -76.51 ppm und die Triflate in **20**<sup>+</sup> bei -76.42 ppm beobachtet. Im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum wird die Abnahme des Signals von **18**<sup>+</sup> beobachtet. Ein neues Signal bei 1.95 ppm tritt auf. Es kann **20**<sup>+</sup> zugeordnet werden. Für **19**<sup>+</sup> werden aufgrund der unsymmetrischen Substitution der B<sub>2</sub>(hpp)<sub>2</sub>-Einheit zwei <sup>11</sup>B-NMR Signale erwartet. Es konnten allerdings keine weiteren Signale beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die Signale von **19**<sup>+</sup> nicht intensiv genug sind und den Signalen von **18**<sup>+</sup> und **20**<sup>+</sup> zu ähnlich, um detektiert werden zu können.

Durch den schrittweisen Austausch der Bromid-Substituenten von **18**<sup>+</sup> konnten alle Dienamin-Zwischen- und Nebenprodukte der Synthese von **16**(OTf)<sub>2</sub> eindeutig identifiziert werden und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Abschließend wurden Substitutionsreaktionen durch neutrale Pyridin-Basen an der Verbindung **18**(Br) getestet. Hierzu wurde zunächst ein Äquivalent der schwachen Base 4-(Trifluormethyl)pyridin mit *in situ* hergestelltem **18**(Br) in DCM bei Raumtemperatur

umgesetzt. Es konnte allerdings keine Reaktion festgestellt werden. NMR-Spektroskopische Messungen zeigten ausschließlich  $\mathbf{18}^+$  und das Edukt 4-(Trifluormethyl)pyridin. Als nächstes sollte daher die stärkere Base 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) mit  $\mathbf{18}(\text{Br})$  zur Reaktion gebracht werden.  $\mathbf{18}(\text{Br})$  wurde dabei sowohl mit einem Äquivalent als auch mit zwei Äquivalenten DMAP in DCM bei Raumtemperatur umgesetzt. In beiden Fällen zeigte sich eine Reaktion. Die Reaktionslösungen wurden NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2.50).

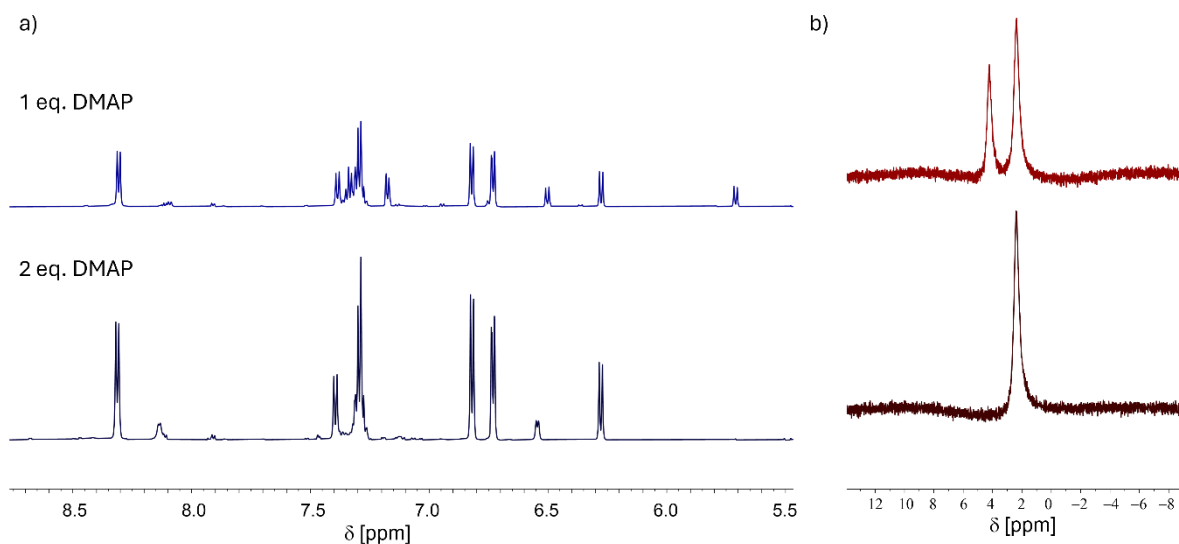
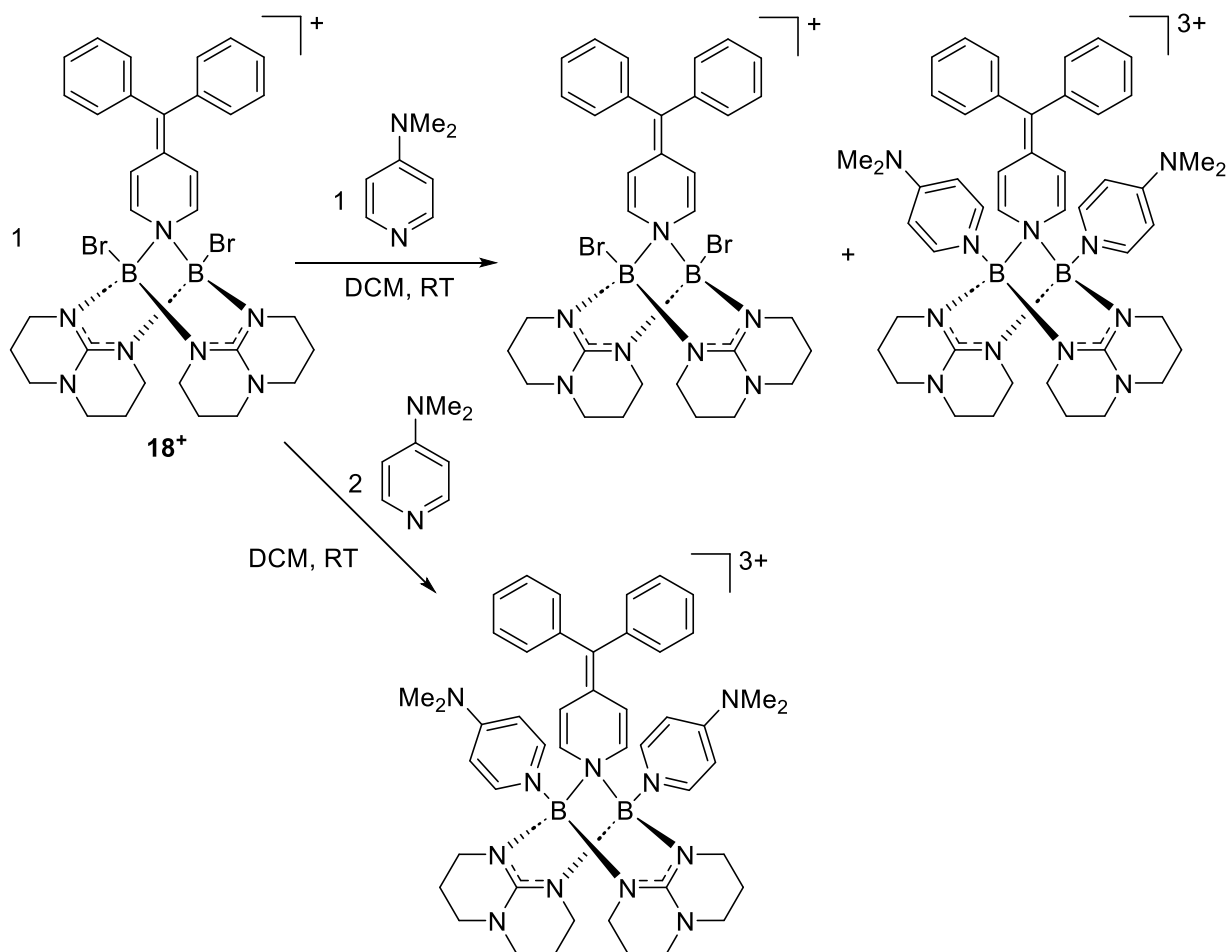


Abbildung 2.50. Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (a) und  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren (b) in  $\text{DCM}-d_2$  der Reaktionslösungen von  $\mathbf{18}(\text{Br})$  mit einem und zwei Äquivalenten DMAP nach 16 Stunden Reaktionszeit.

Bei der Umsetzung von  $\mathbf{18}(\text{Br})$  mit zwei Äquivalenten DMAP kann nach 16 Stunden die vollständige Umsetzung der Edukte festgestellt werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum wird ein Signal bei 2.36 ppm erhalten, das für die Bildung einer symmetrischen Diboran-Einheit und damit für die Substitution beider Bromide in  $\mathbf{18}^+$  spricht. Neben den für die  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheiten typischen Multipletts bei etwa 2.0-2.3 ppm sowie 3.3-3.7 ppm wird ein Singulett bei 3.20 ppm erhalten, das den Methyl-Gruppen einer DMAP-Spezies zugeordnet werden kann. Das Integralverhältnis dieses Signals zu den Multipletts der hpp-Gruppen spricht für die Bildung eines zweifach DMAP-substituierten, Dienamin-verbrückten Diboran-Trikations (Schema 2.22). Im Vergleich zu  $\mathbf{18}^+$  sind die Signale des Dienamins tieffeldverschoben und werden bei 6.28 ppm und 7.40 ppm beobachtet. Drei Dubletts gleicher Intensität werden bei 8.32, 6.82 und 6.74 ppm erhalten. Diese Signale können den Pyridin-Wasserstoffatomen der DMAP-Einheiten und den Phenylgruppen (*ortho*-ständige H-Atome) zugeordnet werden. Diese Ergebnisse zeigen klar die Bildung des in Schema 2.22 gezeigten Diboran-Trikations. Beide Bor-gebundenen Bromide

können durch DMAP substituiert werden. Bei der Umsetzung von **18**(Br) mit einem Äquivalent DMAP wurde die Bildung einer dikationischen Verbindung durch Substitution nur eines Bromids erwarten. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren (siehe Abbildung 2.50) zeigen allerdings die Bildung der doppelt DMAP-substituierten Verbindung, sowie nicht umgesetztes **18** $^+$ . Die Bildung eines einfach DMAP-substituierten Diboran-Dikations kann nicht beobachtet werden.



Schema 2.22. Schematische Darstellung des Reaktionsverhaltens von **18**(Br) mit einem und zwei Äquivalenten DMAP in DCM bei Raumtemperatur.

Die Bildung des Triations unter diesen Bedingungen erscheint überraschend, da nach der ersten Bromid-Substitution durch die zusätzliche positive Ladung die zweite Bromid-Substitution erschwert sein sollte. Eine thermodynamische Begünstigung des Triations kann vorliegen, wenn eine Wechselwirkung zwischen den DMAP-Substituenten besteht. Ein erster Hinweis auf eine solche Wechselwirkung in einem Dienamin-verbrückten Diboran-Kationen ist durch die Farbigkeit der Verbindung **16**(OTf) $_2$  in Lösung gegeben (vergleiche Abbildung 2.43). Auch bei der Reaktion von **18** $^+$  mit DMAP kommt es zu einem orange-gelben Farbumschlag.

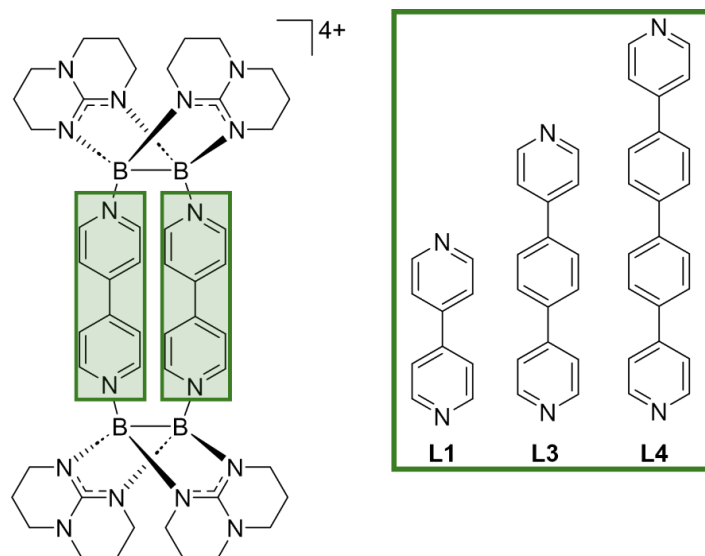
Die Synthese von **18**(Br) stellt einen effizienten Weg zu einer Dienamin-verbrückten Diboran-Spezies dar. Es konnte gezeigt werden, dass **18**<sup>+</sup> Substitutionsreaktionen eingehen kann, wobei durch Austausch der Bromid-Substituenten durch Triflate, die sehr gute Abgangsgruppen darstellen, das Spektrum möglicher Reaktionen noch erweitert werden kann. Gleichzeitig konnten die Kationen **18**<sup>+</sup>, **19**<sup>+</sup> und **20**<sup>+</sup> als Nebenprodukte bei der Synthese von **16**(OTf)<sub>2</sub> eindeutig nachgewiesen werden. Die quantitative Darstellung und einfache Handhabung von **18**(Br) bei der Durchführung von Folgereaktionen macht diese Verbindung für weitere Untersuchung besonders interessant.



### 3 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Zusammenspiel von Elektronen-Akzeptor und Elektronen-Donor-Eigenschaften in Guanidinat-verbrückten Diboran-Kationen mit Pyridin-Substituenten. Ausgangspunkt waren hierbei die beiden Verbindungen  $[(OTf)B(hpp)]_2$  und  $[BrB(hpp)]_2$ , die sich durch Substitutionsreaktionen mit Pyridin-Derivaten selektiv zu di- und monokationischen Verbindungen umsetzen lassen. Die  $B_2(hpp)_2$ -Einheit dient hierbei als Lewis-Akzeptor. Die verbrückenden, bizyklischen Guanidinat-Liganden  $hpp^-$  sind in der Lage positive Ladung zu delokalisieren, so dass eine besonders elektronenreiche Diboran-Einheit vorliegt, die als Elektronen-Donor für  $\pi$ -Akzeptor-Moleküle fungieren kann. Durch Umsetzung der zweizähligen Liganden 4,4'-Bipyridin (**L1**) und 1,2-Di(4-Pyridyl)ethylen (**L2**) mit  $[(OTf)B(hpp)]_2$  können die tetrakationischen, Viologen-artigen Boracyclophane **1**<sup>4+</sup> und **2**<sup>4+</sup> erhalten werden, die außergewöhnliche Redox- und optische Eigenschaften zeigen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde diese neue Stoffklasse der  $hpp$ -verbrückten Boracyclophane systematisch erweitert, um die elektronischen Verhältnisse und den Einfluss der elektronenreichen  $B_2(hpp)_2$ -Einheit in solchen makrozyklischen Verbindungen zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst die Boracyclophane **3**<sup>4+</sup> und **4**<sup>4+</sup>, die als Phenylen-erweiterte Derivate von **1**<sup>4+</sup> betrachtet werden können, hergestellt und charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Redox- und optischen Eigenschaften der Boracyclophane durch die Auswahl der Dipyridyl-Verbindungen variiert werden können.



Schema 3.1. Überblick der untersuchten Boracyclophane **1**<sup>4+</sup>, **3**<sup>4+</sup> und **4**<sup>4+</sup> mit den Dipyridyl-Einheiten **L1**, **L3** und **L4**.



Das Redoxverhalten der tetrakationischen Boracyclophane kann generell durch zwei reversible Zwei-Elektronen-Übertragungen beschrieben werden. Jede Viologen-Einheit kann zunächst einfach reduziert werden. Durch intramolekulare Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der Dipyridyl-Einheiten können diese Zwei-Elektronen-Prozesse in Ein-Elektronen-Prozesse aufgespalten werden. Die Aufspaltung der Redoxprozesse lässt sich durch die Zahl der Phenylen-Einheiten steuern. Während  $1^{4+}$  in Acetonitril vier Ein-Elektronen-Prozesse zeigt, wird für  $3^{4+}$  eine Aufspaltung der ersten Zwei-Elektronen-Übertragung gefolgt von einem Zwei-Elektronen-Prozess beobachtet. In der zweifach reduzierten Form zeigt dieses Cyclophan keine signifikante  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung.  $4^{4+}$  zeigt zwei reine Zwei-Elektronen-Prozesse und damit keine Wechselwirkung zwischen den Viologen-Einheiten. Die optischen Eigenschaften der Boracyclophane werden bestimmt durch einen Charge-Transfer von der elektronenreichen  $B_2(hpp)_2$ -Einheit auf die Dipyridyl-Einheiten. Durch theoretische Untersuchungen wurde gezeigt, dass dieser Charge-Transfer einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht. Die Absorptionsmaxima korrelieren mit der HOMO-LUMO-Lücke der Verbindungen, die mit der Phenylen-Erweiterung zunimmt.

Durch Umsetzung von  $[(OTf)B(hpp)]_2$  mit dem dreizähligen Liganden 2,4,6-Tri(4-pyridyl)triazin (**L7**) konnte das käfigartige, hexakationische Boracyclophan  $10^{6+}$  hergestellt und vollständig charakterisiert werden.  $10^{6+}$  zeigt bei elektrochemischen Messungen insgesamt sechs reversible Elektronenübertragungen im experimentell erfassbaren Potentialbereich, davon vier Ein-Elektronen- und einen Zwei-Elektronen-Prozess.

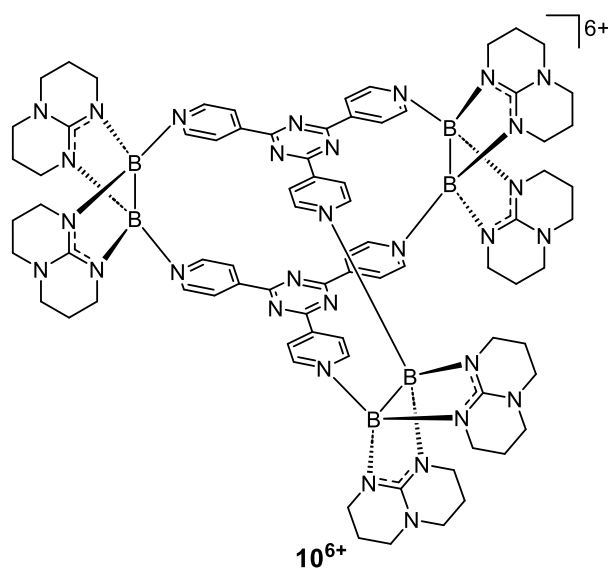


Abbildung 3.1. Strukturformel des hexakationischen Käfig-Moleküls  $10^{6+}$ .

Ein Vergleich der Festkörperstrukturen der Cyclophane zeigte, dass die Größe der Aufspaltung des ersten Zwei-Elektronen-Prozesses mit kleineren intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Abständen zunimmt. Reduzierte Formen der Boracyclophane konnten nicht isoliert werden.

Durch Umsetzung von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit Di(4-pyridyl)thiophen (**L5**) und Di(4-pyridyl)selenophen (**L6**) wurde versucht die entsprechenden Cyclophane **5<sup>4+</sup>** und **6<sup>4+</sup>** zu erhalten. In beiden Fällen wurde der Verlust der Fluoreszenz der Di(4-pyridyl)-Verbindungen beobachtet. Die Aufreinigung der Boracyclophane war durch eine ausgeprägte Bildung von größeren Ringstrukturen erschwert. **5<sup>4+</sup>** konnte als Triflat-Salz isoliert werden. Es zeigt den für Boracyclophane typischen Charge-Transfer. Allerdings wurde ein lichtinduzierter Zerfall der Verbindung beobachtet. Von **6(OTf)<sub>4</sub>** wurde zwar eine Festkörperstruktur erhalten, die Verbindung konnte aber nicht in Reinform isoliert werden. Die erhaltene Struktur deutet auf eine intramolekulare Selen-Selen-Wechselwirkung zwischen den **L6**-Einheiten hin.

Bei der Synthese der Boracyclophane **1<sup>4+</sup>**, **6<sup>4+</sup>** und **10<sup>6+</sup>** wurde die Bildung radikalischer Zwischenprodukte beobachtet. Um ein besseres Verständnis über den Mechanismus der Bildung dieser Cyclophane zu erlangen, wurden mögliche Vorläufer-Verbindungen der Boracyclophane **1<sup>4+</sup>** und **2<sup>4+</sup>** hergestellt und untersucht.

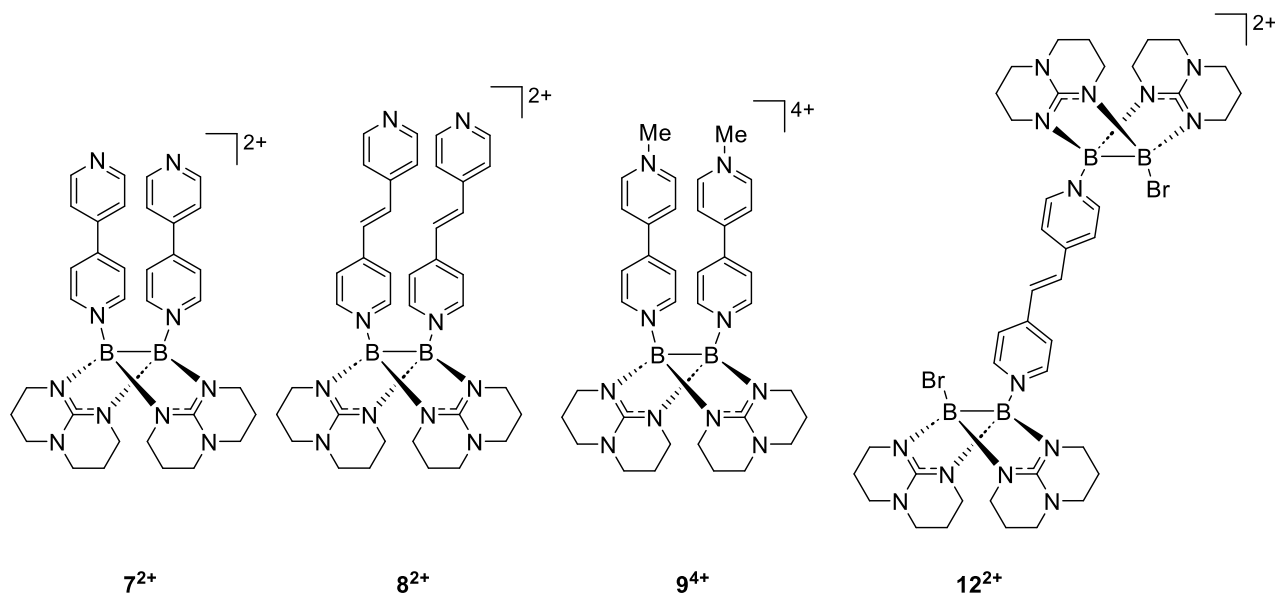


Abbildung 3.2. Strukturformeln der Cyclophan-Vorläufer **7<sup>2+</sup>**, **8<sup>2+</sup>** und **12<sup>2+</sup>** sowie der tetrakationischen, „offenen“ Verbindung **9<sup>4+</sup>**.

Die dikationischen, „offenen“ Verbindungen  $7^{2+}$  und  $8^{2+}$  konnten durch Umsetzung von  $[(OTf)B(hpp)]_2$  mit einem Überschuss der Dipyridyl-Verbindungen **L1** bzw. **L2** synthetisiert werden. Daneben wurde auch die tetrakationische, „offene“ Verbindung  $9^{4+}$  hergestellt, um als weiterer Vergleich zu den „geschlossenen“ Cyclophan-Verbindungen zu dienen.

Wie bei der Bildung von  $1^{4+}$  können auch bei der Synthese von  $7^{2+}$  und  $9^{4+}$  radikalische Intermediate beobachtet werden. Es kann angenommen werden, dass bei ausreichender Elektronen-Akzeptor-Stärke der Liganden der erste Substitutionsschritt zu monokationischen Intermediaten mit einer Elektronenübertragung von der  $B_2(hpp)_2$ -Einheit auf den Liganden verbunden ist. Anlagerung eines zweiten Ligand-Moleküls an die Diboran-Einheit, führt zum Rückfall des Elektrons in die B–B-Bindung.

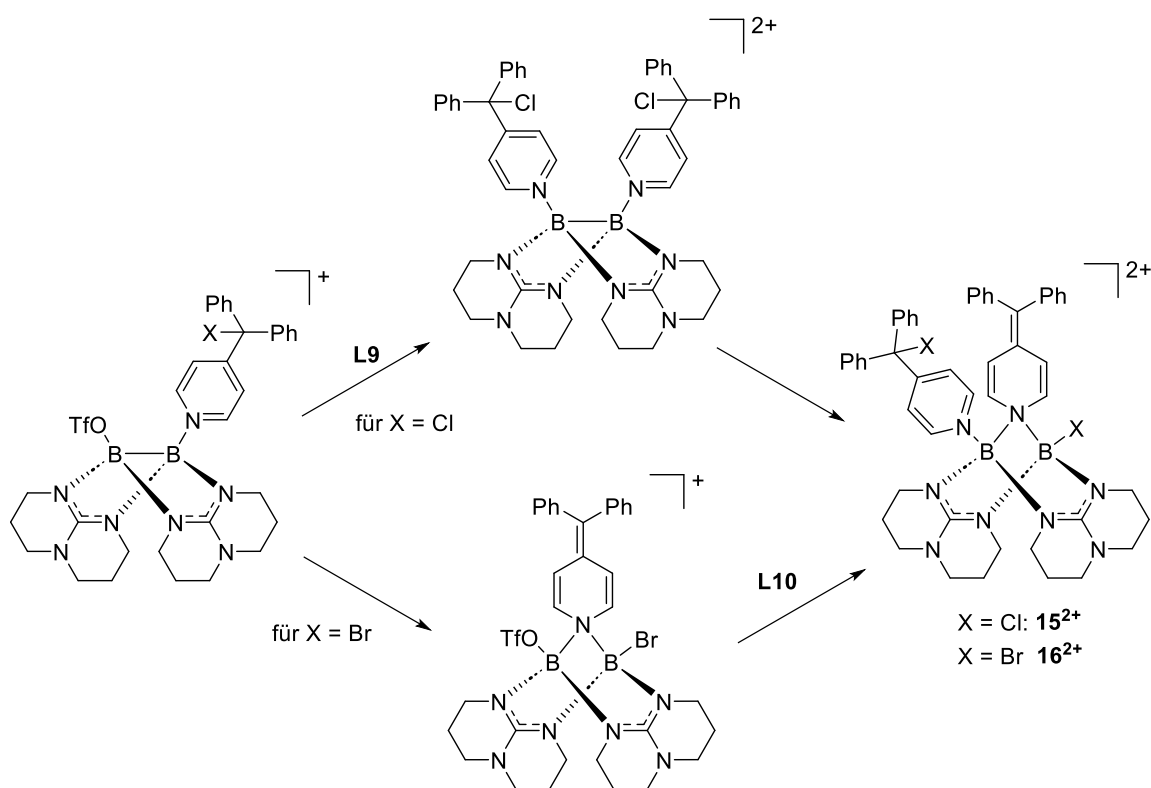
Während  $7^{2+}$  eine reversible Reduktion und einen ausgeprägten Charge-Transfer von der B–B-Bindung auf die **L1**-Einheiten zeigt, ist  $8^{2+}$  lediglich irreversibel reduzierbar und besitzt nur eine schwache Charge-Transfer-Bande. Dies ist im Einklang mit der geringeren Tendenz zur Bildung radikalischer Intermediate bei Reaktionen mit **L2**.

Durch Umsetzung von  $[BrB(hpp)]_2$  mit **L2** wurde das Dipyridyl-verbrückte Bis(diboran) **12**(Br)<sub>2</sub> erhalten. Diese Verbindung kann als eine weitere Vorläufer- und Modell-Verbindung der Boracyclophane betrachtet werden. Elektrochemische Messungen zeigen, dass die **L2**-Einheit dieser Verbindung in zwei Ein-Elektronen-Prozessen mit einem Potentialunterschied von 330 mV reversibel reduziert werden kann. Dieser Potentialunterschied kann nur auf eine Wechselwirkung der Pyridin-Redoxzentren innerhalb der **L2**-Einheit zurückzuführen sein. Im Gegensatz hierzu wurde bei  $7^{2+}$  eine leichte Aufspaltung der Zwei-Elektronen-Reduktion von 90 mV beobachtet. Diese Aufspaltung ist auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den **L1**-Einheiten zurückzuführen. Diese Schlussfolgerung wird durch das beobachtete Redoxverhalten von  $9^{4+}$  unterstützt. Es zeigt zwei reversible Zwei-Elektronen-Reduktionen, wobei der erste Redoxprozess aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Viologen-Einheiten keine Aufspaltung zeigt. Für das Redoxpaar  $9^{2+}/9$  wird wiederum eine leichte Aufspaltung von 90 mV beobachtet, da der  $\pi$ - $\pi$ -Abstand im Molekül vergleichbar mit  $7^{2+}$  sein sollte.

Die Verbindungen  $7^{2+}$  und  $8^{2+}$  besitzen zwei Pyridin-Gruppen, die prinzipiell als Nukleophile in chemischen Reaktionen fungieren können. Daher wurde der Einsatz dieser Verbindungen als potentielle Liganden durch Umsetzung mit  $Cu^+$  und  $Cu^{2+}$  untersucht. UV-Vis-spektroskopische Messungen zeigen eine Bande, die für einen CT-Übergang von der B–B-Bindung auf die

Ligand-Moleküle spricht. Diese Bande weist auf die Bindung der Pyridine an die Metallzentren hin. Aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit konnten die Komplexierungsprodukte allerdings nicht identifiziert und weiter charakterisiert werden.

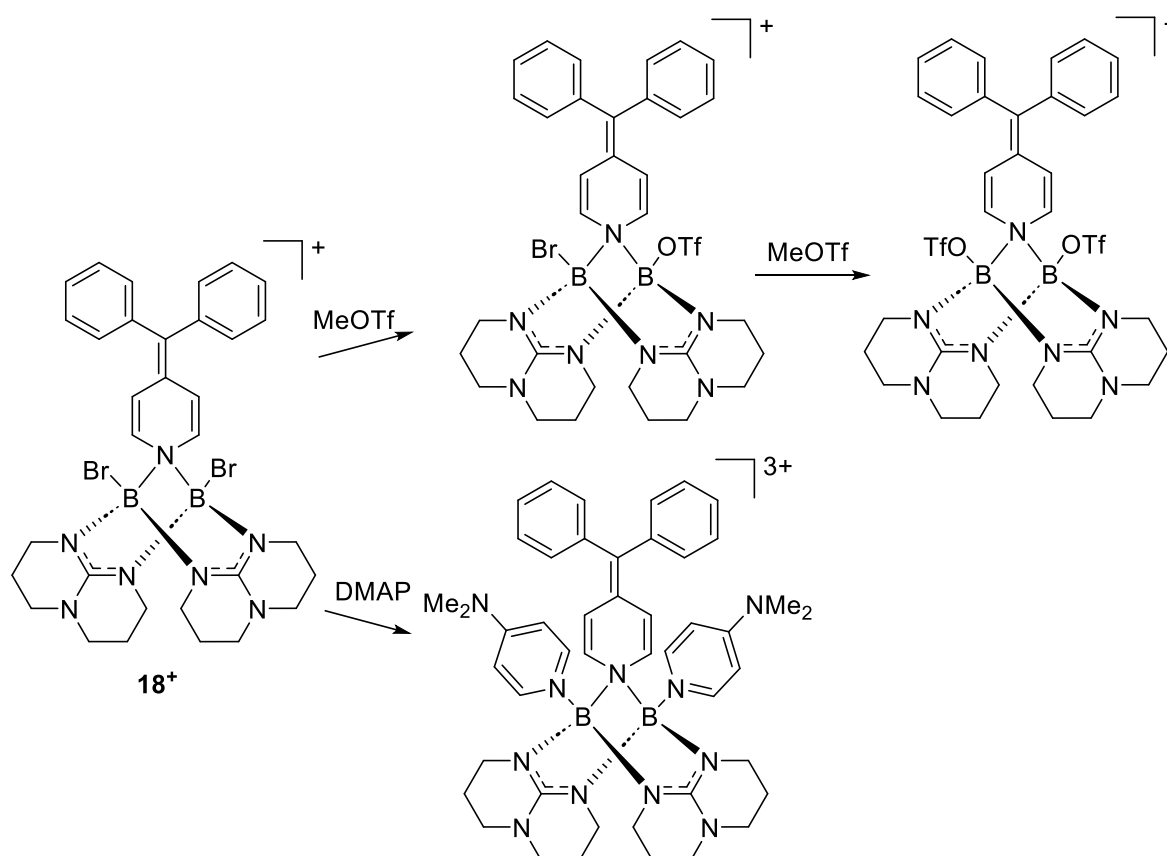
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein neuer Reaktionstyp hpp-verbrückter Diboran-Kationen bezüglich Diphenylpyridylmethan-Derivaten untersucht. Die Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit Chlor-diphenyl-(4-pyridyl)methan (**L9**) und Brom-diphenyl-(4-pyridyl)methan (**L10**) führte zur Bildung von Dienamin-verbrückten Diboran-Dikationen. Zunächst wird ein Säure-Base-Addukt gebildet. Daraufhin kommt es zur zweifachen Elektronenübertragung von der B–B-Bindung auf ein Ligand-Molekül, die mit der Umlagerung eines Halogenids vom Liganden auf die  $\text{B}_2(\text{hpp})_2$ -Einheit verbunden ist. Dieses Reaktionsverhalten der Diboran-Einheit ähnelt der oxidativen Addition von organischen Substraten an Übergangsmetalle. Es wurde durch Reaktion der Liganden mit  $[\text{HB}(\text{hpp})]_2$  gezeigt, dass eine Koordination an die Diboran-Einheit zur selektiven Produktbildung zwingend notwendig ist. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden verschiedene Reaktionspfade für die Bildung der Dienamin-verbrückten Produkte gefunden, die abhängig von der Kohlenstoff–Halogen-Bindungsstärke sind.



Schema 3.2. Reaktionspfade der Bildung von Dienamin-verbrückten Diboran-Dikationen durch Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L9** und **L10**.

Bei der Reaktion mit **L9** kommt es zur Bildung eines zweifachen Substitutionsprodukts, gefolgt vom Elektronentransfer-Umlagerungs-Prozess. Mit **L10** findet der Elektronentransfer schneller als die zweite Substitutionsreaktion statt und es kommt zur Bildung von Dienamin-verbrückten Diboran-Monokationen. Aufgrund dieser Ergebnisse wird ein der Elektronenübertragung vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht postuliert, bei dem das Halogenid-Ion vom Liganden abgespalten wird. Die Grenzen dieses Reaktionstyps wurden durch verschiedene potentielle Abgangsgruppen am Diphenylpyridylmethan ausgetestet. Dabei zeigte sich, dass sogar die starke Base Acetat als Abgangsgruppe fungieren kann. Umsetzung von Diphenyl-(4-pyridyl)methan oder Methoxy-diphenyl-(4-pyridyl)methan führt dagegen nur zur Bildung von Säure-Base-Addukten ohne nachfolgende Umlagerungsreaktion.

Bei der Reaktion von  $[(\text{OTf})\text{B}(\text{hpp})]_2$  mit **L10** wird ein monokationisches Dienamin-verbrücktes Diboran mit zwei Bromid-Substituenten als Nebenprodukt gebildet (Verbindung **18<sup>+</sup>**). Dieses Nebenprodukt konnte durch Umsetzung von  $[\text{BrB}(\text{hpp})]_2$  mit **L10** quantitativ erhalten werden.



Schema 3.3. Untersuchte Folgechemie der Verbindung **18<sup>+</sup>**.

Durch Umsetzung dieser Verbindung mit Methyltriflat können die Bromid-Substituenten schrittweise durch Triflate ausgetauscht werden. So konnten weitere monokationische Spezies als Zwischenprodukte bei der Bildung von **16**<sup>2+</sup> identifiziert werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass **18**<sup>+</sup> mit der neutralen Base DMAP Substitutionsreaktionen eingeht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Stoffklasse der hpp-verbrückten Boracyclophane erweitert und untersucht. Es konnte ein grundlegendes Verständnis über die für deren Eigenschaften maßgeblichen intramolekularen Wechselwirkungen sowie über den Mechanismus ihrer Bildung geschaffen werden. Die Ausweitung auf größere Käfig-Strukturen deutet auf ein Potential im Bereich der supramolekularen Chemie hin. Daneben wurde eine neuer Reaktionstyp der Guanidinat-verbrückten Diborane, der der oxidativen Addition von Übergangsmetallen ähnelt, entdeckt und tiefgehend untersucht. Diese Reaktion zeigt das Potential einer metallomimetischen Chemie, bei der die hpp-verbrückte Diboran-Einheit als Lewis-Säure und Elektronen-Donor fungiert.



### 4.1 Allgemeine Angaben

#### Arbeitstechniken

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer inerten Argonatmosphäre nach Standard-Schlenktechnik unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Das verwendete Argon wurde vor der Nutzung zum Entfernen von Sauerstoffspuren durch einen beheizten Kupferkatalysator<sup>[195]</sup> und anschließend zum Trocknen durch Molekularsieb (Porengröße 4 Å) und eine Phosphorpentoxid-Säule geleitet. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch mehrfach im Feinvakuum ( $p < 10^{-2}$  mbar) ausgeheizt. Lösungsmitteltransfer erfolgte durch Septum-Kanülentechnik. Luft- oder Feuchtigkeitsempfindliche Chemikalien wurden entweder in einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre oder in einer MBRAUN LABmaster DP (MB-20-G) bzw. MBRAUN LABstar (MB-10-G) Glovebox unter Inertgas (Argon bzw. Stickstoff) und wenn erforderlich gekühlt gelagert. Die Einwaage dieser Chemikalien erfolgte in den genannten Gloveboxen. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf aufgereinigte und isolierte Produkte. Es wurde hierbei meist auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

#### Lösungsmittel und Reagenzien

Für Reaktionen und zur Aufreinigung verwendetes Acetonitril, DCM, Diethylether, THF und Toluol wurden aus einer MBRAUN MB-SPS-800 Lösungsmitteltrockenanlage unter Stickstoff-Schutzgas entnommen. Andere Lösungsmittel wurden von der Firma Sigma-Aldrich Co. LLC. bezogen. Acetonitril wurde vor der Benutzung durch Ultraschall und Einleiten von Argon entgast. Alle anderen Lösungsmittel wurden durch dreimalige Anwendung der Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast. Alle Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) der Firma Sigma-Aldrich Co. LLC. in *J. Young* bzw. *Normag*-Gefäßen unter Argon aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von den Firmen Deutero GmbH, Euriso-Top GmbH und Sigma-Aldrich Co. LLC. bezogen. Die verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders vermerkt, von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute



der Universität Heidelberg oder kommerziell von den Firmen Sigma-Aldrich Co. LLC., abcr GmbH und TCI Deutschland GmbH bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Verbindungen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2- $\alpha$ ]pyrimidin (hppH), Trimethylaminboran-Komplex ( $\text{H}_3\text{BNMe}_3$ ) und Cobaltocen ( $\text{CoCp}_2$ ) wurden vor ihrer Benutzung durch Sublimation aufgereinigt.

### Strukturformeln und Nomenklatur

Die in den Schemata und Abbildungen dargestellten Strukturformeln wurden mit *ChemDraw* 22.2.0 von PerkinElmer Inc. erstellt. Die gezeigten Strukturen geben keine absoluten Konfigurationen an, sondern lediglich den räumlichen Aufbau der Moleküle wieder. Dargestellte Bindungsstriche sollen die atomaren Konnektivitäten verdeutlichen und sind nicht zwingend mit 2-Zentren-2-Elektronenbindungen gleichzusetzen. Die Benennung der Verbindungen erfolgte gemäß den aktuell gültigen IUPAC-Richtlinien.<sup>[196, 197]</sup> Zwecks besserer Übersicht werden außerhalb des experimentellen Teils Abkürzungen verwendet.

## 4.2 Analytische Methoden

### Kernresonanzspektroskopie

NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem der folgenden Spektrometer des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen: *Bruker DPX200* (Feldstärke: 4.7 Tesla,  $^1\text{H}$ : 199.9 MHz), *Bruker Avance II 400* (Feldstärke: 9.4 Tesla,  $^1\text{H}$ : 399.9 MHz), *Bruker Avance III 600* (Feldstärke: 14.1 Tesla,  $^1\text{H}$ : 600.1 MHz), *Bruker 600 Ultrashield system* (Feldstärke: 14.1 Tesla, 600.15 MHz).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden auf die verbleibenden Signale der deuterierten Lösungsmitteln als interne Standards referenziert. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist mit dem Faktor  $10^6$  (ppm) angegeben und auf die externen Standards  $\text{SiMe}_4$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $^{11}\text{B}$ ) und  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ) referenziert. Alle  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden breitbandenkoppelt gemessen. Für die Zuordnung der NMR-Signale wurden falls möglich 2D-Korrelationsspektren ( $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY) sowie  $^{13}\text{C}$ -DEPT-135-NMR Spektren zu Hilfe genommen. Kopplungskonstanten  $^nJ_{AB}$  sind in Hertz (Hz) angegeben, wobei n die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen A und B angibt. Die Multiplizitäten der NMR-Signale werden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet) und m (Multipllett) wiedergegeben.

### Massenspektrometrie

Massenspektren wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an einem *Bruker Apex-Qe FT-ICR 9.4T* Massenspektrometer (HR-ESI) aufgenommen. Für die Messungen wurde die Probesubstanz in DCM, Acetonitril oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Methanol gelöst. Es sind die intensivsten Signale der Isotopenmuster normiert auf die Basissignalintensität des jeweiligen Spektrums angegeben. Isotopenmuster wurden mit Hilfe von *ChemDraw 22.2.0* von PerkinElmer Inc. simuliert und auf Übereinstimmung mit den gemessenen Signalen geprüft.

### ESR-Spektroskopie

ESR Spektren wurden in Lösung bei Raumtemperatur mit einem *magnettech MiniScope MS400* Spektrometer gemessen.

### Schwingungsspektroskopie

IR Spektren wurden als KBr-Pressling mit einem *BIORAD Excalibur FTS 3000* oder als Reinsubstanz mit einem *ALPHA Bruker* IR Spektrometer gemessen. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Signalintensitäten sind mit s (stark), m (mittelstark) und w (schwach) angegeben und wurden nach einer Grundlinienkorrektur in Relation zum Signal größter Intensität bestimmt.

### UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Varian Cary 5000* Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Die untersuchten Verbindungen wurden in DCM oder Acetonitril als Lösungen mit einer Konzentration von ca.  $10^{-5}$  mol/l in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1.0 cm gemessen.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (C,H,N-Analysen) wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mit einem *ario EL* und *vario MICRO* cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

### Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden an einem *Metrohm Autolab PGSTAT 204* Potentiostat/Galvanostat durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glas-Kohlenstoff-Elektrode (GCE), als Gegenelektrode ein Platinblech und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (3.0 mol/l in KCl) verwendet. Extern wurde auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) referenziert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in DCM oder Acetonitril mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBA- $\text{PF}_6$ ).

## Kristallstrukturanalyse

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge entnommen, in perfluoriertes Polyetheröl gegeben und auf einer Nylonschlaufe fixiert. Die Kristalle wurden im Stickstoffstrom auf 100 K gekühlt. Die Messungen wurden mit einem *Bruker D8 Venture Dual Source* (Mo-K $\alpha$  und Cu-K $\alpha$  Strahlung, Mikrofocus-Röntgenröhren, Photon III Detektor) aufgenommen. Die Daten wurden mit dem Standard Bruker (SAINT, APEX3) Software Paket verarbeitet.<sup>[198]</sup> Multiscan Adsorptionskorrekturen wurden mit dem SADABS Programm durchgeführt.<sup>[199, 200]</sup> Die Strukturen wurden von Dr. Elisabeth Kaifer durch Intrinsic-Phasing<sup>[201, 202]</sup> gelöst und verfeinert mit dem SHELXTL Software Package (Version 2018/3)<sup>[203-206]</sup> und OLEX2.<sup>[207]</sup> Allen Atomen außer Wasserstoffatomen wurden anisotrope Verschiebungsparameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden an berechnete Positionen gesetzt und mit dem Riding-Modell verfeinert. In einigen Fällen wurde aufgrund von Fehlordnungen oder fraktionierter Besetzung Elektronendichte von cokristallisiertem Lösungsmittel durch die BYPASS-Prozedur,<sup>[208]</sup> die in PLATON (squeeze/hybrid)<sup>[209, 210]</sup> implementiert ist, entfernt. In diesen Fällen wurden partielle Strukturfaktoren der Lösungsmittelmaske in die Verfeinerung als separate Beiträge zu  $F_{ber.}$  einbezogen. Bereits veröffentlichte kristallografische Daten sind beim *Cambridge Crystallographic DATA Centre* (CCDC) hinterlegt. Die CDCC-Nummern dieser Strukturen sind im Anhang gegeben. Die finale Auswertung und graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Mercury 4.2.0 des *Cambridge Crystallographic DATA Centre*.

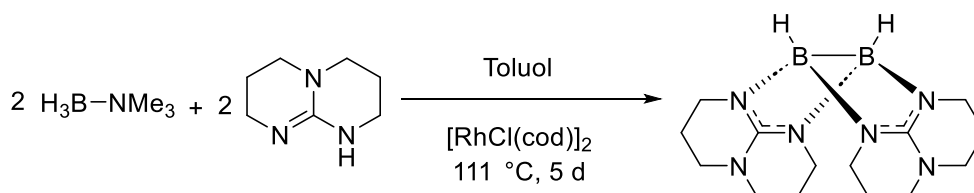
### 4.3 Quantenchemische Methoden und Programme

DFT-Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket Turbomole 7.7.1 durchgeführt.<sup>[211, 212]</sup> Geometrieoptimierungen fanden auf RI-DFT-Niveau<sup>[213]</sup> mit der Funktional/Basissatz-Kombination B3LYP<sup>[214, 215]</sup>/def2-TZVP<sup>[216]</sup> in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3<sup>[217]</sup> statt. Als Startgeometrien der Geometrieoptimierungen dienten zuvor erhaltene Kristallstrukturen oder mit dem Programm GaussView 5.0 erstellte Strukturen, die mit der Funktional/Basissatz-Kombination BP86<sup>[218]</sup>/def2-SV(P)<sup>[216]</sup> in Kombination mit der Dispersionskorrektur DFT-D3 voroptimiert wurden. Die durch Geometrieoptimierung erhaltenen Strukturen wurden einer Frequenzanalyse unterzogen, um das Vorliegen eines globalen Minimums auf der Potentialhyperfläche zu belegen. Alle berechneten  $\Delta G$ -Werte beziehen sich auf die Bedingungen von 273.15 K und 0.101325 MPa. Orbital-Grenzflächen wurden mit dem Programm Chemcraft<sup>[219]</sup> erstellt. TD-DFT-Rechnungen wurden mit der Funktional/Basissatz-Kombination CAM-B3LYP<sup>[220]</sup>/def2-TZVP auf RI-DFT-Niveau durchgeführt.

## 4.4 Synthেসেব্রসক্রিফটেন

### 4.4.1 Synthেসে নুত্রালের ডিবরান-এডুক্টে

#### 4.4.1.1 Synthেসে বন [HB(μ-hpp)]<sub>2</sub>



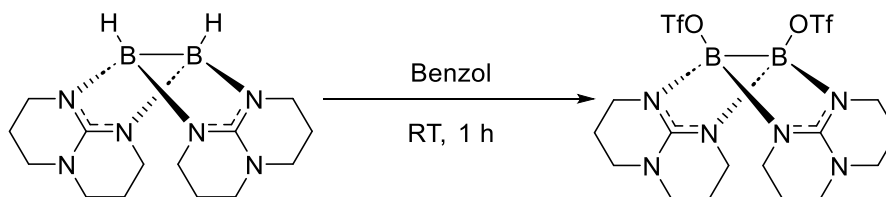
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 3.06 g hppH (22.0 mmol, 1 eq.) und 1.61 g  $\text{H}_3\text{BNMe}_3$  (22.0 mmol, 1 eq.) vorgelegt und in 100 ml Toluol gelöst. Es wurden 7.5 mg  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  (0.015 mmol) zugegeben und die Reaktion 120 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde bei 90 °C heiß filtriert, auf die Hälfte eingengt und anschließend für drei Tage bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde von der Mutterlauge getrennt und unter Vakuum getrocknet.  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 1.84 g (6.13 mmol, 56%) erhalten.

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 3.27$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.14-2.98 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 1.91-1.80 (m, 8H, CH<sub>2</sub>) ppm.

#### <sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = -2.41$  (s, 2B) ppm.

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

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurden unter Argonatmosphäre 658 mg  $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$  (2.19 mmol, 1 eq.) vorgelegt und in 10 ml Benzol suspendiert. 0.5 ml Methyltriflat (4.6 mmol, 2.1 eq.) wurden tropfenweise zugegeben, wobei Gasentwicklung beobachtet wurde. Die Reaktion wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und die obere Benzol-Phase von der unteren Produkt-Phase mit einer Spritze entfernt. Die Produkt-Phase wurde vier Mal mit 3 ml Benzol gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in DCM gelöst und bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert.  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  wurde als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 680 mg (1.14 mmol, 52%) erhalten.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

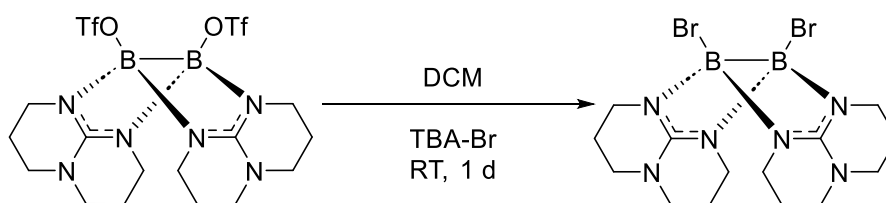
$\delta = 3.42\text{-}3.10$  (m, 16H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.02\text{-}1.83$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 4.83$  (s, 2B) ppm.

 **$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = -77.84$  (s, 6F, B-OTf) ppm.

4.4.1.3 Synthese von  $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben wurden unter Argonatmosphäre 460 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.772 mmol, 1 eq.) und 522 mg Tetrabutylammoniumbromid (1.62 mmol, 2.1 eq.) vorgelegt, in 3 ml DCM gelöst und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und das Lösungsmittel mit einer Spritze vom Niederschlag entfernt. Der Niederschlag wurde mit THF gewaschen, indem 2 ml THF zum Rohprodukt gegeben und das Gemisch 2 Stunden bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wurde. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet.  $[\text{BrB}(\mu\text{-hpp})]_2$  wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 230 mg (0.502 mmol, 65%) erhalten.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 3.58\text{-}3.08$  (m, 16H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.03\text{-}1.84$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

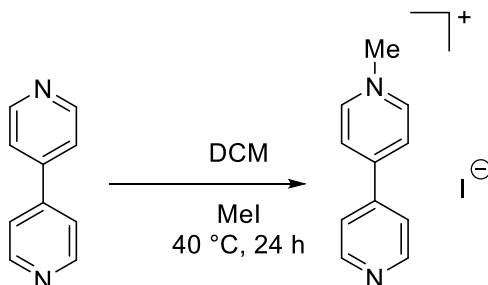
 **$^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 3.96$  (s, 2B) ppm.



## 4.4.2 Synthese der Pyridin-Edukte

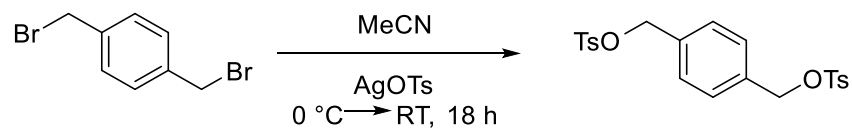
## 4.4.2.1 Synthese von [Me-bpy]I



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 300 mg Bipyridin (1.920 mmol, 5 eq.) in 15 ml DCM gelöst und 54.5 mg Methyliodid (0.384 mmol, 1 eq.) wurden mit einer Spitze zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbte sich gelb. Es wurde die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Die Reaktion wurde für 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur filtriert und der Niederschlag mit Toluol gewaschen. [Me-bpy]I wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 109.5 mg (0.372 mmol, 97%) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

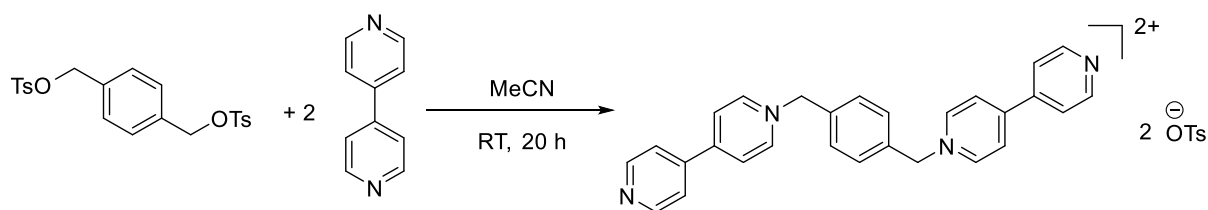
$\delta$  = 8.83 (m, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 4.36 (s, 3H, H<sub>Me</sub>) ppm.

4.4.2.2 Synthese von [OTs- Xyl<sup>para</sup>-OTs]

600 mg  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*p*-xylol (2.27 mmol, 1 eq.) und 1.33 g Silbertosylat (4.77 mmol, 2.1 eq.) wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde 18 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt 20 ml DCM aus dem Feststoff extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und [OTs- Xyl<sup>para</sup>-OTs] wurde in einer Ausbeute von 683 mg (1.53 mmol, 67%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

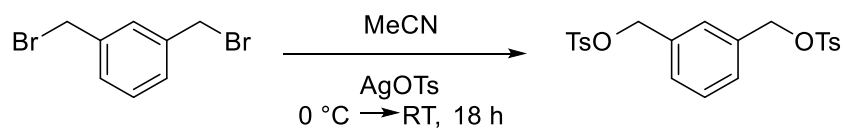
$\delta = 7.76$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>),  $7.35$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>),  $7.21$  (s, 4H, H<sub>arom.</sub>),  $5.01$  (s, 4H, H<sub>CH2</sub>),  $2.44$  (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

4.4.2.3 Synthese von [bpy-Xyl<sup>para</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub>

300 mg [OTs-Xyl<sup>para</sup>-OTs] (0.672 mmol, 1 eq.) und 525 mg 4,4'-Bipyridin (3.36 mmol, 5 eq.) wurden in 34 ml Acetonitril gelöst und die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt und der Niederschlag unter Vakuum getrocknet. [bpy-Xyl<sup>para</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub> wurde in einer Ausbeute von 397 mg (0.523 mmol, 78%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):**

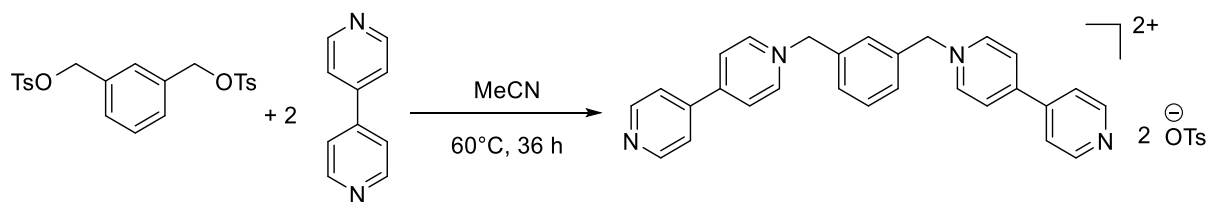
$\delta$  = 9.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.67 (s, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.47 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 5.90 (s, 4H, H<sub>CH2</sub>), 2.27 (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

4.4.2.4 Synthese von [OTs-Xyl<sup>meta</sup>-OTs]

600 mg  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-*m*-xylol (2.27 mmol, 1 eq.) und 1.33 g Silbertosylat (4.77 mmol, 2.1 eq.) wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde 18 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt mit 20 ml DCM aus dem Feststoff extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und [OTs-Xyl<sup>meta</sup>-OTs] wurde in einer Ausbeute von 859 mg (1.92 mmol, 85%) als weißer Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

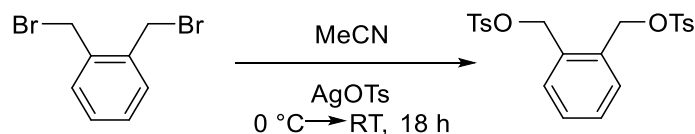
$\delta = 7.76$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>),  $7.35$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>),  $7.29$ - $7.20$  (m, 3H, H<sub>arom.</sub>),  $7.10$  (s, 1H, H<sub>arom.</sub>),  $4.98$  (s, 4H, H<sub>CH2</sub>),  $2.44$  (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

4.4.2.5 Synthese von [bpy-Xyl<sup>meta</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub>

400 mg [OTs-Xyl<sup>meta</sup>-OTs] (0.896 mmol, 1 eq.) und 700 mg 4,4'-Bipyridin (4.48 mmol, 5 eq.) wurden in 48 ml Acetonitril gelöst und die Reaktionsmischung wurde 36 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Feststoff zweimal mit je 10 ml eines 1:1-Gemisches aus DCM und Toluol und anschließend dreimal mit 10 Toluol gewaschen. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet und [bpy-Xyl<sup>meta</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub> wurde in einer Ausbeute von 75 mg (0.099 mmol, 11%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):**

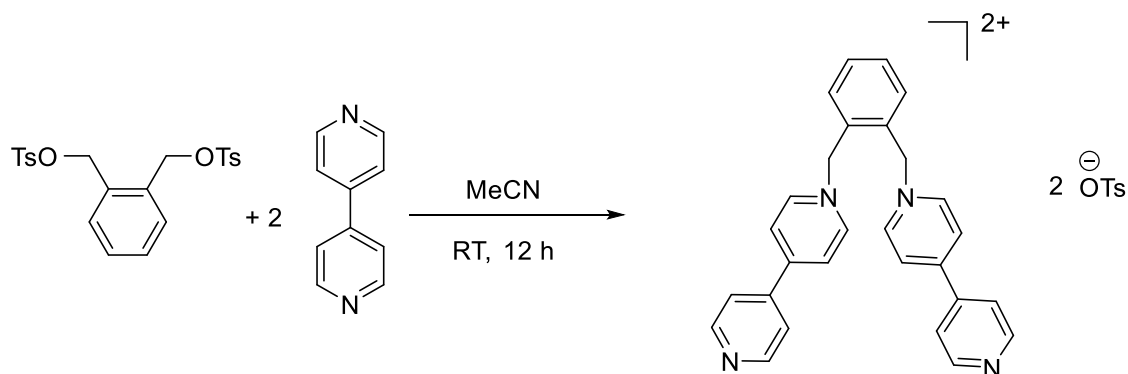
$\delta$  = 9.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.79 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 7.60-7.55 (m, 3H, H<sub>arom.</sub>), 7.47 (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 5.91 (s, 4H, H<sub>CH2</sub>), 2.26 (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

4.4.2.6 Synthese von [OTs-Xyl<sup>ortho</sup>-OTs]

200 mg  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol (0.758 mmol, 1 eq.) und 444 mg Silbertosylat (1.59 mmol, 2.1 eq.) wurden in 8.5 ml Acetonitril gelöst und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Die Reaktionslösung wurde 18 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur gebracht wurde. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt mit 10 ml DCM aus dem Feststoff extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und [OTs-Xyl<sup>ortho</sup>-OTs] wurde in einer Ausbeute von 230 mg (0.515 mmol, 68%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 7.73$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.44-7.21 (m, 8H, H<sub>arom.</sub>), 5.03 (s, 4H, H<sub>CH2</sub>), 2.45 (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

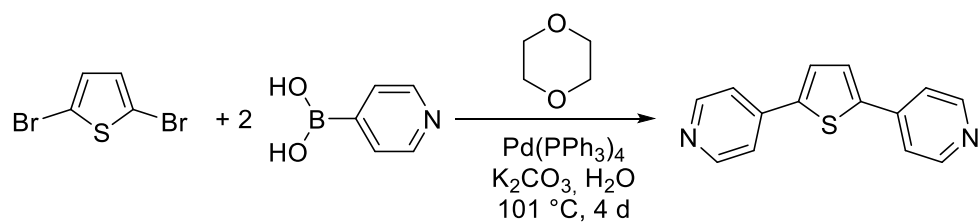
4.4.2.7 Synthese von [bpy-Xyl<sup>ortho</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub>

100 mg [OTs-Xyl<sup>ortho</sup>-OTs] (0.224 mmol, 1 eq.) und 175 mg 4,4'-Bipyridin (1.12 mmol, 5 eq.) wurden in 12 ml Acetonitril gelöst und die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Das Lösungsmittel wurde durch Filtration entfernt und der Niederschlag unter Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in ca. 12 ml siedendem Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der Feststoff unter Vakuum getrocknet. [bpy-Xyl<sup>ortho</sup>-bpy](OTs)<sub>2</sub> wurde in einer Ausbeute von 58.9 mg (0.078 mmol, 35%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):**

$\delta$  = 9.20 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.87 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.66 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.01 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.57-7.52 (m, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.46 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.35-7.28 (m, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.08 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 6.14 (s, 4H, H<sub>CH2</sub>), 2.26 (s, 6H, H<sub>Me</sub>) ppm.

## 4.4.2.8 Synthese von 2,5-Di(4-pyridyl)thiophen



In einem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 570.3 mg 4-Pyridinboronsäure (4.64 mmol, 4 eq.) und 67.0 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.058 mmol, 0.05 eq.) in 14 ml 1,4-Dioxan gelöst und 280.6 mg 2,5-Dibromthiophen (1.16 mmol, 1 eq.) wurden mit einer Spitze zugegeben. 865.7 mg Kaliumcarbonat (6.264 mmol, 5.4 eq.) und 1.4 ml Wasser wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 96 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml DCM suspendiert und filtriert. Das bernsteinfarbene Filtrat wurde vier Mal mit 75 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie aufgereinigt (Silicagel, 75 ml EtOAc/*n*-Hexan (1:1)  $\rightarrow$  75 ml EtOAc/*n*-Hexan (1:3) mit 5%  $\text{NEt}_3$   $\rightarrow$  EtOAc mit 5%  $\text{NEt}_3$ ). 2,5-Di(4-pyridyl)thiophen wurde in einer Ausbeute von 222.1 mg (0.932 mmol, 80%) als orange-gelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

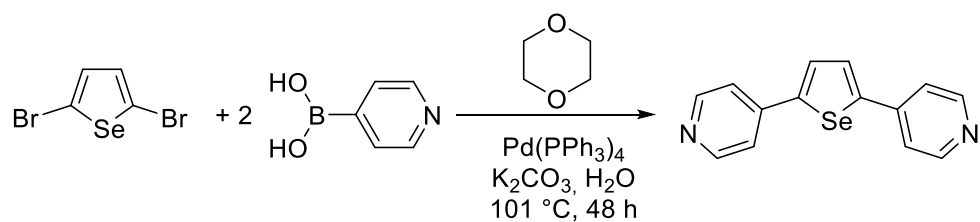
$\delta = 8.61$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.57$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{thioph}}$ ),  $7.53$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 150.97$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $142.94$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $140.90$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $126.98$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $120.02$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ) ppm.



## 4.4.2.9 Synthese von 2,5-Di(4-pyridyl)selenophen



In einem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 570.0 mg 4-Pyridinboronsäure (4.64 mmol, 2.8 eq.) und 132.0 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.114 mmol, 0.07 eq.) in 40 ml 1,4-Dioxan gelöst und 475.0 mg 2,5-Dibromselenophen (1.65 mmol, 1 eq.) wurden mit einer Spitze zugegeben. 1.82 g Kaliumcarbonat (13.2 mmol, 8 eq.) und 5 ml Wasser wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 48 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 ml DCM suspendiert und filtriert. Das gelbe Filtrat wurde zwei Mal mit 75 ml Wasser und zwei Mal mit 75 ml NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatografie aufgereinigt (Silicagel, 75 ml EtOAc/*n*-Hexan (1:1)  $\rightarrow$  75 ml EtOAc/*n*-Hexan (1:3) mit 5%  $\text{NEt}_3$   $\rightarrow$  EtOAc mit 5%  $\text{NEt}_3$ ). 2,5-Di(4-pyridyl)selenophen wurde in einer Ausbeute von 202.2 mg (0.783 mmol, 48%) als oranger Feststoff erhalten.

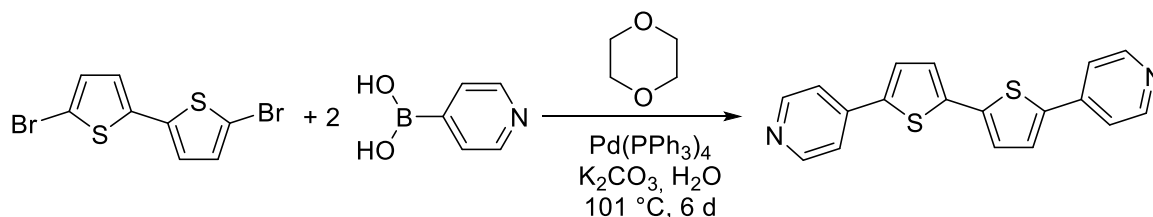
 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.60$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.75$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{selenoph.}}$ )  $7.45$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 150.95$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $149.09$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $142.84$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $129.24$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $120.43$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ) ppm.

## 4.4.2.10 Synthese von 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2'-bithiophen



In einem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 607.0 mg 4-Pyridinboronsäure (4.94 mmol, 4 eq.) und 71.07 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.062 mmol, 0.05 eq.) in 15 ml 1,4-Dioxan gelöst und 400.0 mg 5,5'-Dibrom-2,2'-bithiophen (1.23 mmol, 1 eq.) wurden mit einer Spitze zugegeben. 911 mg Kaliumcarbonat (6.6 mmol, 5.4 eq.) und 2.6 ml Wasser wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 6 Tage unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in 300 ml DCM suspendiert und filtriert. Das orange-farbene Filtrat wurde vier Mal mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal mit 50 ml Toluol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2'-bithiophen wurde in einer Ausbeute von 182.5 mg (0.570 mmol, 46%) als orange-farbener Feststoff erhalten.

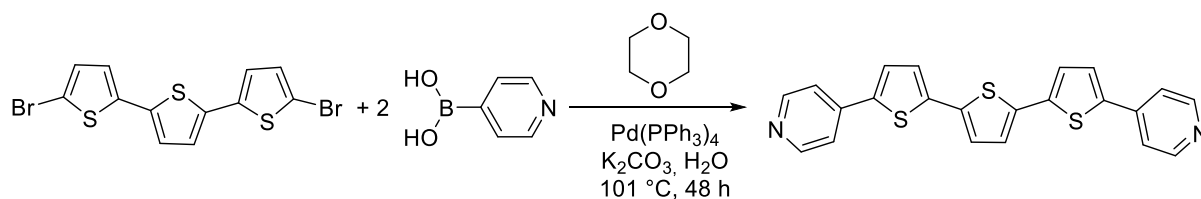
 **$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.59$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ), 7.50-7.48 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ) 7.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{thioph}}$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 150.86$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.95 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.82 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 138.66 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 126.76 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 125.84 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 119.79 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ) ppm.

## 4.4.2.11 Synthese von 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2':5',2''-terthiophen

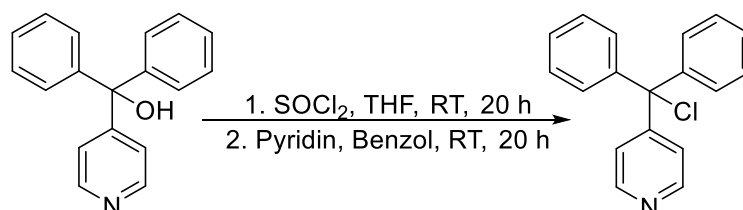


In einem Schlenk Kolben wurden unter Argonatmosphäre 604.8 mg 4-Pyridinboronsäure (4.92 mmol, 4 eq.) und 71.1 mg Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.062 mmol, 0.05 eq.) in 32 ml 1,4-Dioxan gelöst und 500.0 mg 5,5'-Dibrom-2,2':5',2''-terthiophen (1.23 mmol, 1 eq.) wurden mit einer Spitze zugegeben. 1.58 g Kaliumcarbonat (11.4 mmol, 9.3 eq.) und 3.2 ml Wasser wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 48 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in 400 ml DCM suspendiert und filtriert. Das rote Filtrat wurde vier Mal mit 150 ml Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 50 ml DCM gewaschen und unter Vakuum getrocknet. 5,5'-Di(4-pyridyl)-2,2':5',2''-terthiophen wurde in einer Ausbeute von 36.9 mg (0.092 mmol, 8%) als roter Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 8.59$  (d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 4H, H<sub>py.</sub>), 7.50-7.48 (m, 6H, H<sub>arom.</sub>), 7.27-7.23 (m, 4H, H<sub>arom.</sub>) ppm.

## 4.4.2.12 Synthese von Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan



In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde unter Argonatmosphäre 2.000 g Diphenyl(4-pyridyl)methanol (7.68 mmol, 1 eq.) in 40 ml THF suspendiert und 1.280 g Thionylchlorid (10.76 mmol, 1.4 eq.) wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich zuerst eine klare Lösung, dann erneut ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze vom Niederschlag entfernt und der Feststoff unter Vakuum getrocknet und darauf in 40 ml Benzol suspendiert. 1.823 g Pyridin (23.04 mmol, 3 eq.) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre filtriert und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan wurde mit einer Ausbeute von 2.148 g (7.68 mmol, 100%) als farbloser Feststoff erhalten.

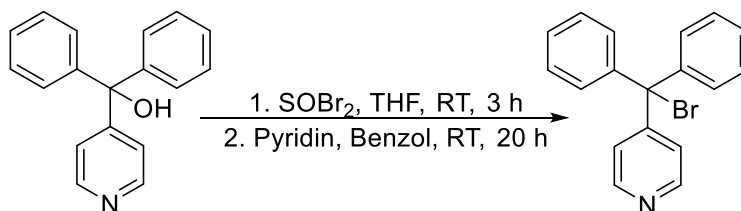
**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta$  = 8.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz, 2 H, H<sub>py.</sub>), 7.37-7.31 (m, 6 H, H<sub>arom.</sub>), 7.25-7.18 (m, 6 H, H<sub>arom.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta$  = 154.1 (C<sub>arom.</sub>), 149.9 (C<sub>arom.</sub>), 144.1 (C<sub>arom.</sub>), 129.8 (C<sub>arom.</sub>), 128.7 (C<sub>arom.</sub>), 128.5 (C<sub>arom.</sub>), 124.5 (C<sub>arom.</sub>), 79.96 (C<sub>methyl</sub>) ppm.

## 4.4.2.13 Synthese von Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan



In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurde unter Argonatmosphäre 1.000 g Diphenyl(4-pyridyl)methanol (3.83 mmol, 1 eq.) in 65 ml THF suspendiert und 1.115 g Thionylbromid (5.36 mmol, 1.4 eq.) wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine klare orange Lösung bildet. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum auf ungefähr 20 ml eingeeengt und mit 35 ml *n*-Hexan überschichtet. Die Lösung wurde mit einer Spritze vom Niederschlag entfernt, der Niederschlag unter Vakuum getrocknet und erneut in 40 ml Benzol gelöst. 909.0 mg Pyridin (11.49 mmol, 3 eq.) wurden hinzugegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre filtriert und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan wurde mit einer Ausbeute von 706 mg (2.18 mmol, 57%) als farbloser Feststoff erhalten.

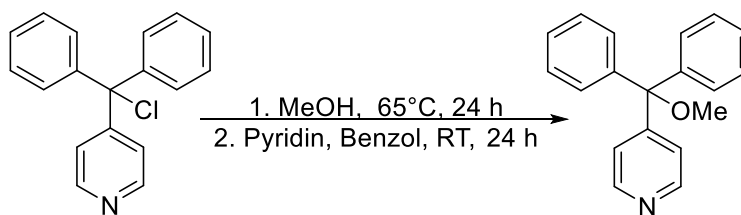
**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta$  = 8.54 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H<sub>py.</sub>), 7.34-7.30 (m, 6 H, H<sub>arom.</sub>), 7.28-7.25 (m, 4 H, H<sub>arom.</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 2 H, H<sub>py.</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta$  = 154.5 (C<sub>arom.</sub>), 149.8 (C<sub>arom.</sub>), 144.5 (C<sub>arom.</sub>), 120.7 (C<sub>arom.</sub>), 128.7 (C<sub>arom.</sub>), 128.4 (C<sub>arom.</sub>), 125.4 (C<sub>arom.</sub>), 76.4 (C<sub>methyl</sub>) ppm.

## 4.4.2.14 Synthese von Methoxydiphenyl(4-pyridyl)methan

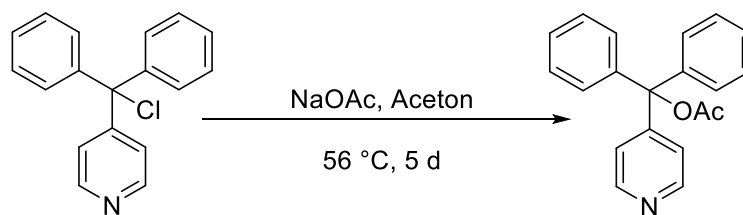


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde unter Argonatmosphäre 100 mg Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan (0.357 mmol, 1 eq.) in 3 ml Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde erneut in 6.5 ml Benzol gelöst und 98 mg Pyridin (1.2 mmol, 3.4 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, unter Argonatmosphäre filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Methoxydiphenyl(4-pyridyl)methan wurde mit einer Ausbeute von 92.5 mg (0.336 mmol, 94%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 8.51$ . (d,  $^3J_{HH} = 4.0$  Hz, 2 H, H<sub>py.</sub>), 7.43-7.30 (m, 12 H, H<sub>arom.</sub>), 3.04 (s, 3 H, H<sub>Me</sub>) ppm.

## 4.4.2.15 Synthese von Diphenyl(4-pyridyl)methylacetat

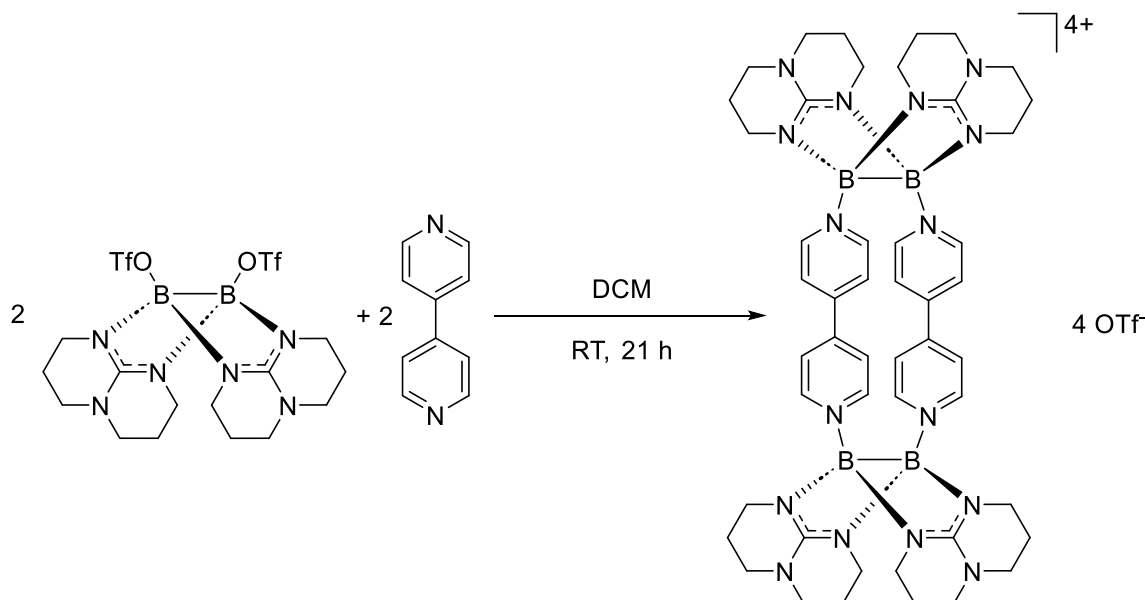


In einem ausgeheiztem Schlenk Kolben wurden 112.0 mg Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan (0.400 mmol, 1 eq.) und 49.3 mg Natriumacetat (0.601 mmol, 1.5 eq.) vorgelegt und in 5.5 ml Aceton suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage unter Rückfluss erhitzt und anschließend wurde die Lösung unter Argonatmosphäre abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand wurde das Produkt drei Mal mit je 15 ml *n*-Pentan extrahiert und die vereinigten *n*-Pentan-Phasen wurden unter Vakuum getrocknet. Diphenyl(4-pyridyl)methylacetat wurde als rötliches Öl mit einer Ausbeute von 103.1 mg (0.340 mmol, 85%) erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\delta = 8.51$ . (d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 2 H, H<sub>py.</sub>), 7.37-7.28 (m, 12 H, H<sub>arom.</sub>), 2.17 (s, 3 H, H<sub>Me</sub>) ppm.

## 4.4.3 Synthese kationischer Makrozyklen

4.4.3.1 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 101.8 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$  (0.171 mmol, 1 eq.) in 8 ml DCM gelöst und eine Lösung aus 28.0 mg 4,4'-Bipyridin (0.179 mmol, 1.05 eq.) und 6 ml DCM wurde mit einer Spritze zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Die Reaktionslösung wurde 21 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein langsamer Farbumschlag nach rot beobachtet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt erneut in 8 ml DCM gelöst, unter Argonatmosphäre filtriert und mit 8 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach drei Tagen bildeten sich rote Kristalle. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle unter Vakuum getrocknet.  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_4$  wurde in einer Ausbeute von 51.5 mg (0.0342 mmol, 40%) als roter Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 8.21$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.82$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $3.47\text{-}3.28$  (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.20\text{-}2.02$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.



**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

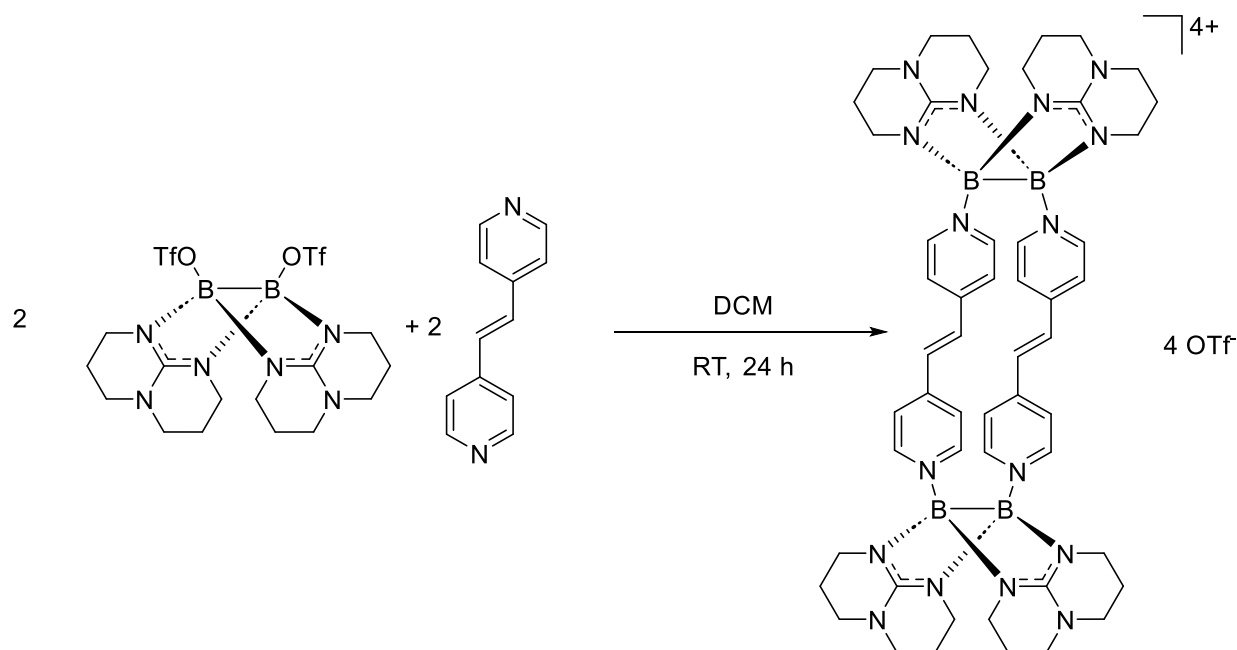
$\delta = 161.3$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $145.8$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $145.3$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $125.9$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $48.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $41.3$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.4$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ )  
ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.56$  (s, 4B) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -79.17$  (s, 12F, OTf) ppm.

4.4.3.2 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpe})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 100.0 mg  $[\text{OTf}B(\mu\text{-hpp})_2]$  (0.168 mmol, 1 eq.) in 4 ml DCM gelöst und eine Lösung aus 30.6 mg 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (0.168 mmol, 1 eq.) und 4 ml DCM wurde mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung langsam rot färbte. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre filtriert und das Filtrat mit 8 ml *n*-Pentan überschichtet. Es bildete sich ein rotes Öl, das von der Lösung getrennt und wieder in 3 ml DCM gelöst wurde. Die Lösung wurde erneut unter Argonatmosphäre filtriert und mit 2 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach drei Tagen bildeten sich rote Kristalle. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle unter Vakuum getrocknet.  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpe})_2](\text{OTf})_4$  wurde in einer Ausbeute von 44.5 mg (0.0286 mmol, 34%) als roter Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 7.98$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.57$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.33$  (s, 4 H, CH),  $3.45\text{-}3.26$  (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.19\text{-}2.01$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

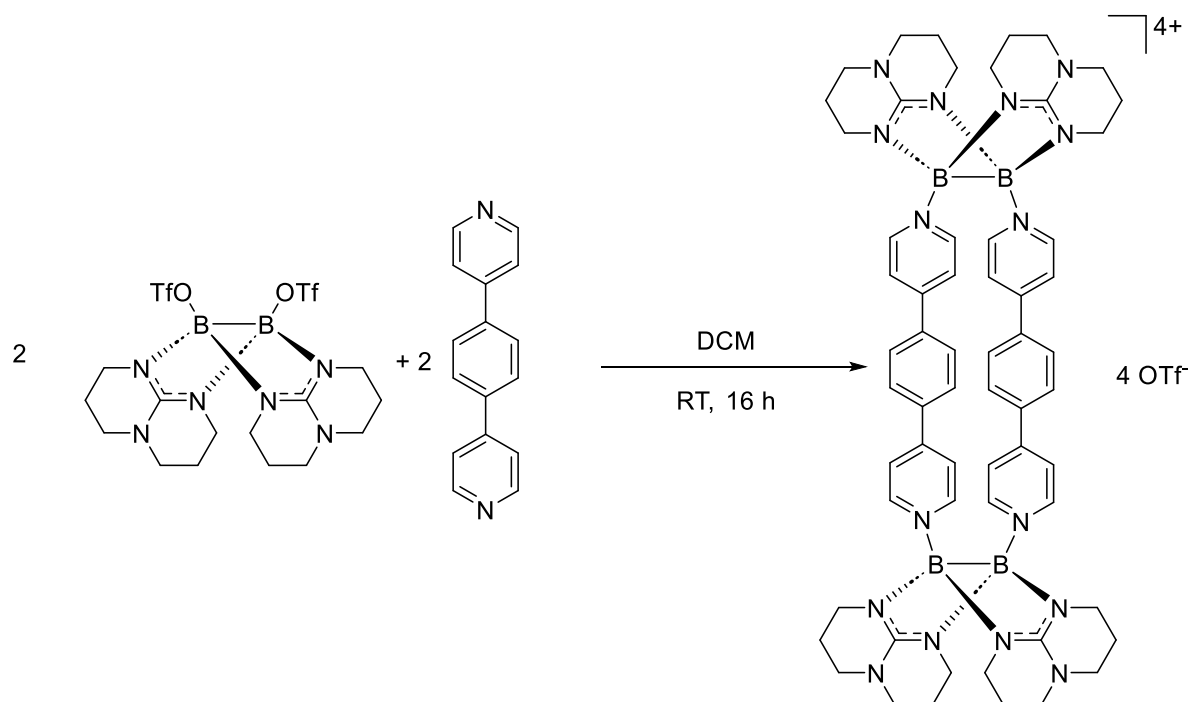
$\delta = 160.9$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $147.3$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $143.9$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $132.4$  ( $\text{C}_{\text{py.}}$ ),  $125.2$  ( $\text{CH}$ ),  $47.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $40.8$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.16$  (s, 4B) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -79.21$  (s, 12F, OTf) ppm.

4.4.3.3 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpb})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 100.0 mg  $[(\text{OTf})B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.168 mmol, 1 eq.) in 7 ml DCM gelöst und eine Lösung aus 38.9 mg 1,4-Di(4-pyridyl)benzol (0.168 mmol, 1 eq.) und 5 ml DCM wurde mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein oranger Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der orange-farbene Feststoff drei Mal mit 5 ml Toluol und zwei Mal mit 2 ml DCM gewaschen. Das Produkt wurde in Acetonitril gelöst und mit Diethylether überschichtet. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle unter Vakuum getrocknet.  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpbd})_2](\text{OTf})_4$  wurde in einer Ausbeute von 43.2 mg (0.052 mmol, 31%) als gelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 8.10$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.73$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.55$  (s, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $3.51$ - $3.29$  (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.22$ - $2.07$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

### **$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 161.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $150.5$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $144.0$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $136.9$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $128.6$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $124.9$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $47.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $40.8$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

### **$^{11}\text{B}$ NMR (128 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 4.19$  (s, 4B) ppm.

### **$^{19}\text{F}$ NMR (376 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -79.21$  (s, 12F, OTf) ppm.

### **Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

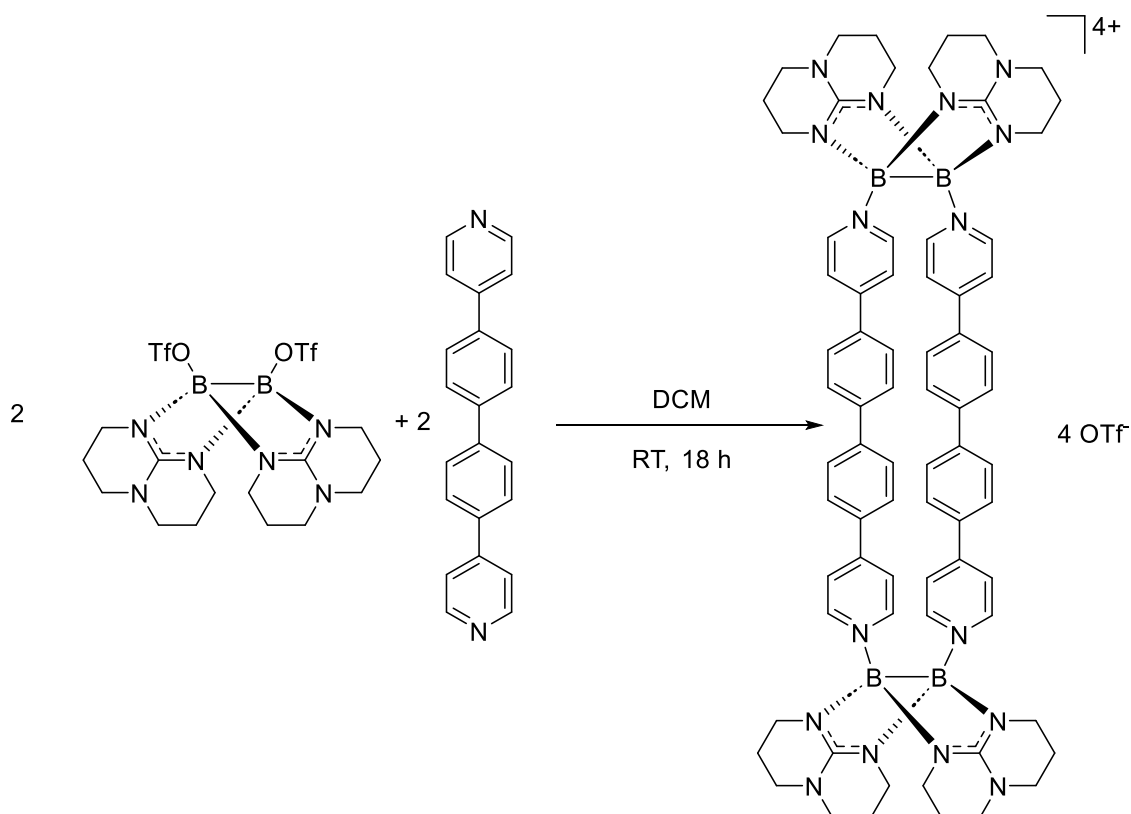
$m/z = 403.1997$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpb})_2](\text{OTf})^{3+}$ , 28%),  $679.2764$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpb})_2](\text{OTf})^{2+}$ , 100%),  $1507.5090$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpb})_2](\text{OTf})_3^+$ , 21%).

### **IR-Spektrum:**

$\tilde{\nu} = 3109$  (w),  $2961$  (m),  $2866$  (m),  $1617$  (s),  $1539$  (s),  $1486$  (w),  $1442$  (m),  $1397$  (w),  $1327$  (w),  $1323$  (m),  $1255$  (s),  $1222$  (s),  $1148$  (s),  $1086$  (m),  $1053$  (m),  $1028$  (s),  $971$  (m),  $913$  (m),  $876$  (w),  $849$  (m),  $824$  (m),  $771$  (m),  $750$  (w),  $727$  (w),  $674$  (w),  $635$  (s),  $573$  (m),  $517$  (m),  $484$  (m),  $427$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) =  $299$  ( $6.5 \cdot 10^4$ ),  $364$  ( $4.2 \cdot 10^4$ ).

4.4.3.4 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpbp})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheiztem Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 88.4 mg  $[(\text{OTf})B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.148 mmol, 1 eq.) und 54.8 mg 4,4'-Di(4-pyridyl)biphenyl (0.178 mmol, 1.2 eq.) vorgelegt und in 10 ml DCM suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der gelbe Feststoff drei Mal mit 5 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet.  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpbp})_2](\text{OTf})_4$  wurde in einer Ausbeute von 69.6 mg (0.077 mmol, 52%) als gelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 8.04$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $7.72$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $7.57$  (s, 16 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $3.48\text{-}3.39$  (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.22\text{-}2.07$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

### **$^{13}\text{C}$ NMR (151 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 161.4$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $151.7$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $144.2$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $142.3$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $134.6$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $128.6$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $128.5$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $124.8$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $48.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $41.2$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.5$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

### **$^{11}\text{B}$ NMR (193 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 4.39$  (s, 4B) ppm.

### **$^{19}\text{F}$ NMR (376 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -79.29$  (s, 12F, OTf) ppm.

### **Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

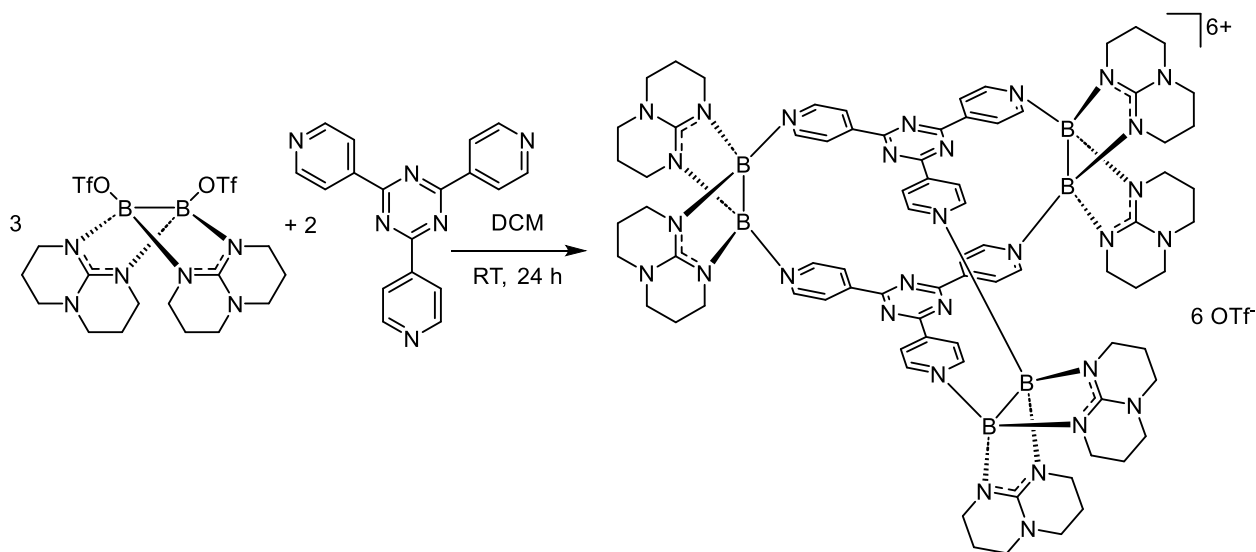
$m/z = 755.3075$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpbp})_2](\text{OTf})_2^{2+}$ , 100%),  $1659.5750$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpbp})_2](\text{OTf})_3^+$ , 11%).

### **IR-Spektrum:**

$\tilde{\nu} = 3103$  (w),  $2947$  (m),  $2864$  (m),  $1603$  (s),  $1541$  (s),  $1484$  (m),  $1440$  (w),  $1397$  (w),  $1325$  (m),  $1265$  (s),  $1222$  (s),  $1150$  (s),  $1088$  (m),  $1028$  (s),  $973$  (m),  $915$  (m),  $849$  (m),  $814$  (s),  $781$  (w),  $742$  (m),  $699$  (w),  $635$  (s),  $573$  (m),  $517$  (m),  $484$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) =  $333$  ( $6.2 \cdot 10^4$ ).

4.4.3.5 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_3(\text{tpt})_2](\text{OTf})_6$ 

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wurden unter Argonatmosphäre 61.5 mg  $[(\text{OTf})B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.103 mmol, 1 eq.) und 32.2 mg 2,4,6-Tri(4-pyridyl)triazin (0.103 mmol, 1 eq.) vorgelegt und in 10 ml DCM gelöst. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der rote Feststoff drei Mal mit 5 ml Toluol gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril gelöst und die Lösung unter Argonatmosphäre filtriert und mit Diethylether überschichtet. Die entstandenen Kristalle wurden gesammelt und unter Vakuum getrocknet.  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_3(\text{tpt})_2](\text{OTf})_6$  wurde mit einer Ausbeute von 31.5 mg (0.013 mmol, 38%) als roter Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 8.58$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 12 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $8.30$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 12 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $3.50\text{-}3.38$  (m, 48 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.24\text{-}2.10$  (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 169.6$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $161.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $144.9$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $143.9$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $126.8$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $124.0$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, OTf),  $47.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $41.1$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 4.08$  (s, 6B) ppm.



### **$^{19}\text{F}$ NMR (188 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -78.99$  (s, 12F, OTf<sup>-</sup>) ppm.

### **Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 453.9511$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_3(\text{tpt})_2](\text{OTf})_2^{4+}$ , 7%),  $654.9196$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_3(\text{tpt})_2](\text{OTf})_3^{3+}$ , 59%),  $1057.3564$  ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_3(\text{tpt})_2](\text{OTf})_4^{2+}$ , 52%).

### **Elementaranalyse:**

berechnet (%): C 41.81, H 4.01, N 17.41

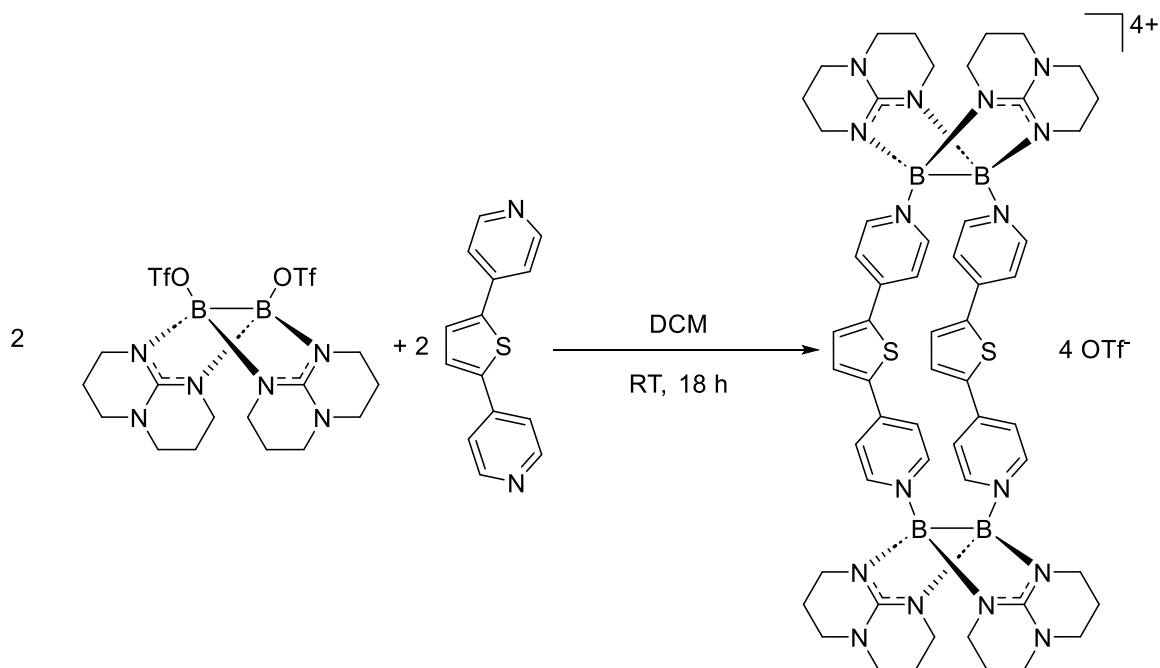
erhalten (%): C 41.03, H 4.60, N 17.17

### **IR-Spektrum:**

$\tilde{\nu} = 3109$  (w), 2959 (m), 2866 (m), 1617 (s), 1639 (s), 1488 (w), 1442 (m), 1397 (w), 1323 (m), 1255 (s), 1222 (s), 1148 (s), 1086 (m), 1053 (m), 1026 (s), 971 (m), 913 (m), 876 (w), 849 (m), 824 (m), 771 (m), 653 (s), 573 (m), 517 (m), 484 (w), 466 (w), 427 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 241 ( $1.9 \cdot 10^5$ ), 391 ( $5.1 \cdot 10^4$ ).

4.4.3.6 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpt})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 82.5 mg  $[(\text{OTf})B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.138 mmol, 2 eq.) in 5 ml DCM gelöst. Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung aus 28.0 mg 2,5-Di(4-pyridyl)thiophen (0.118 mmol, 1.7 eq.) und 5 ml DCM mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 18 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre filtriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen bildeten sich rote Kristalle und ein dunkelrotes Öl. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristallisation so oft wiederholt, bis sich kein rotes Öl mehr bildete. Die roten Kristalle wurden unter Vakuum getrocknet und  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpt})_2](\text{OTf})_4$  wurde in einer Ausbeute von 8.0 mg (0.0048 mmol, 8% als roter Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.33$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $7.64$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $7.51$  (s, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $3.52\text{-}3.28$  (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.37\text{-}2.02$  (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 160.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $144.5$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $143.7$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $142.3$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $130.7$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $123.2$  ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $121.5$  (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz, OTf),  $47.5$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $40.8$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ )  $21.8$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 4.81$  (s, 4 B) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

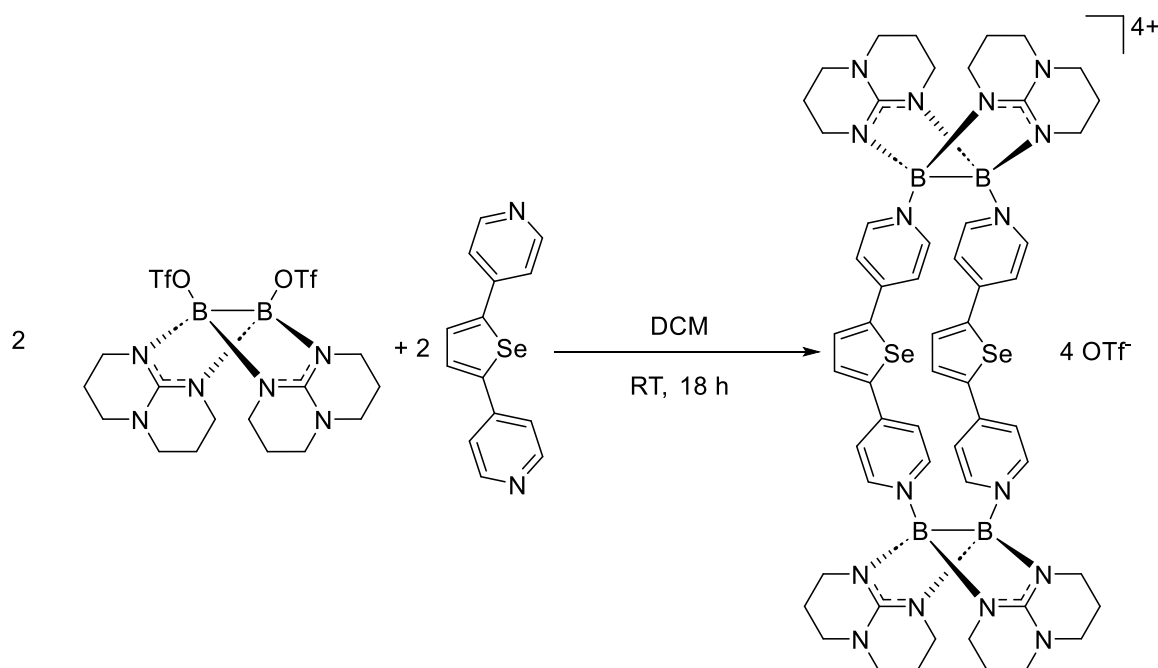
$\delta = -79.21$  (s, 12 F, OTf) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z =$  1519.4232 ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpt})_2](\text{OTf})_3^+$ , 1%), 684.7356  
( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpt})_2](\text{OTf})_2^{2+}$ , 100%), 406.8394 ( $[\{\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dpt})_2](\text{OTf})_3^+$ , 3%).

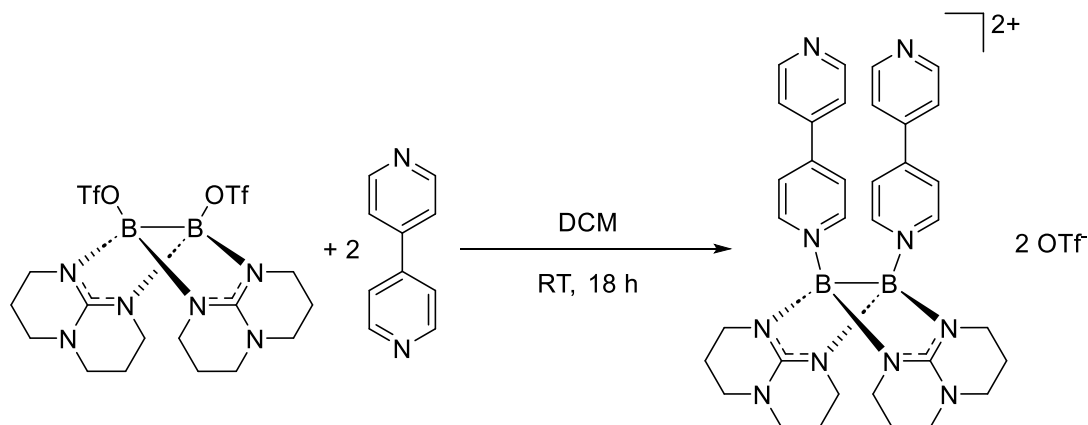
**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 262 ( $6.7 \cdot 10^4$ ), 354 ( $2.0 \cdot 10^5$ ), 408 ( $5.8 \cdot 10^5$ ).

4.4.3.7 Synthese von  $[\{B_2(\mu\text{-hpp})_2\}_2(\text{dps})_2](\text{OTf})_4$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 58.5 mg  $[(\text{OTf})B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.0981 mmol, 2 eq.) in 5 ml DCM gelöst. Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung aus 28.0 mg 2,5-Di(4-pyridyl)selenophen (0.0981 mmol, 2 eq.) und 3 ml DCM mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 18 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter Argonatmosphäre filtriert und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen bildeten sich zur Kristallstrukturanalyse geeignete, dunkelrote Kristalle und ein dunkelrotes Öl. Es war nicht möglich die Kristalle vom Öl zu trennen.

## 4.4.4 Synthese kationischer Diboran-Verbindungen

4.4.4.1 Synthese von  $[(bpy)_2B_2(\mu\text{-hpp})_2](OTf)_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 70.0 mg  $[(OTf)B(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.117 mmol, 1 eq.) in 2 ml DCM gelöst und eine Lösung aus 91.7 mg 4,4'-Bipyridin (0.587 mmol, 5 eq.) in 5 ml DCM mit einer Spritze zugetropft, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein langsamer Farbumschlag nach orange beobachtet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt drei Mal mit 10 ml Toluol gewaschen. Das Produkt wurde erneut unter Vakuum getrocknet, in 3 ml DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach drei Tagen bildeten sich rote Kristalle. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle unter Vakuum getrocknet.  $[(bpy)_2B_2(\mu\text{-hpp})_2](OTf)_2$  wurde in einer Ausbeute von 20.0 mg (0.022 mmol, 18%) als roter Feststoff erhalten.

 **$^1H$  NMR (200 MHz,  $CD_3CN$ ):**

$\delta = 8.82$  (s, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $8.28$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $7.86$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $7.59$  (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $3.44$ - $3.19$  (m, 16 H,  $NCH_2$ ),  $2.17$ - $2.02$  (m, 8 H,  $CH_2$ ) ppm.

 **$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_3CN$ ):**

$\delta = 161.5$  ( $C_{hpp}$ ),  $151.9$  ( $C_{py.}$ ),  $150.7$  ( $C_{py.}$ ),  $144.6$  ( $C_{py.}$ ),  $142.9$  ( $C_{py.}$ ),  $125.8$  ( $C_{py.}$ ),  $122.9$  ( $C_{py.}$ ),  $48.1$  ( $C_{hpp}$ ),  $40.9$  ( $C_{hpp}$ ),  $22.4$  ( $C_{hpp}$ ) ppm.

**<sup>11</sup>B NMR (128 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta = 3.57$  (s, 2B) ppm.

**<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta = -79.24$  (s, 6F, OTf) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 305.1809$  ([[(bpy)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\mu$ -hpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 1%),  $759.3141$  ([[(bpy)<sub>2</sub>B<sub>2</sub>( $\mu$ -hpp)<sub>2</sub>](OTf)<sup>+</sup>, 100%).

**Elementaranalyse:**

berechnet (%): C 47.59, H 4.44, N 15.42

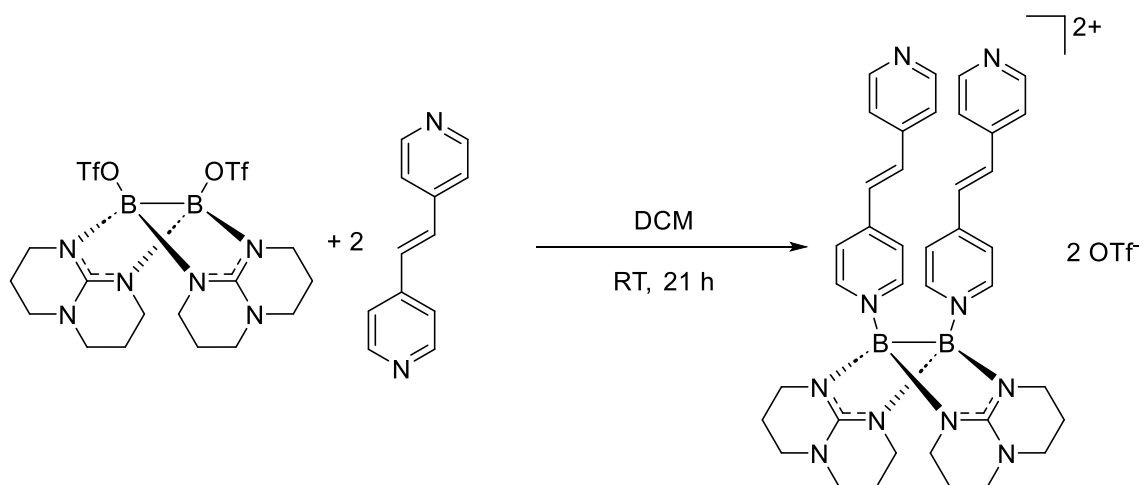
erhalten (%): C 47.80, H 4.85, N 14.44

**IR-Spektrum:**

$\tilde{\nu} = 3111$  (w), 2961 (m), 2870 (m), 1617 (s), 1546 (s), 1409 (m), 1326 (m), 1262 (s), 1223 (s), 1150 (s), 1101 (m), 1029 (s), 970 (m), 914 (m), 873 (w), 847 (m), 817 (s), 745 (m), 700 (w), 637 (s), 572 (m), 517 (s) cm<sup>-1</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**

$\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon$  in l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) = 245 ( $3.6 \cdot 10^4$ ), 316 ( $1.4 \cdot 10^4$ ).

4.4.4.2 Synthese von  $[(dpe)_2B_2(\mu-hpp)_2](OTf)_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 235.4 mg 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (1.292 mmol, 5 eq.) in 8 ml DCM gelöst und eine Lösung aus 154.0 mg  $[(OTf)B(\mu-hpp)]_2$  (0.258 mmol, 1 eq.) in 7 ml DCM wurde über einen Zeitraum von 3 h mit einer Spritze zugetropft, wobei ein langsamer Farbumschlag nach orange beobachtet wurde. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde drei Mal mit 10 ml Toluol gewaschen, unter Vakuum getrocknet, erneut in DCM gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Nach drei Tagen bildeten sich gelbe Kristalle. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle unter Vakuum getrocknet.  $[(dpe)_2B_2(\mu-hpp)_2](OTf)_2$  wurde in einer Ausbeute von 68.7 mg (0.072 mmol, 28%) als gelber Feststoff erhalten.

 **$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3CN$ ):**

$\delta$  = 8.59 (d,  $^3J_{HH} = 4.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ), 8.13 (d,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ), 7.69 (d,  $^3J_{HH} = 4.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ), 7.50-7.46 (m, 6 H,  $H_{py.}:CH$ ), 7.36 (d,  $^3J_{HH} = 32.0$  Hz, 2 H, CH), 3.44-3.19 (m, 16 H,  $NCH_2$ ), 2.17-2.02 (m, 8 h,  $CH_2$ ) ppm.

 **$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CD_3CN$ ):**

$\delta$  = 161.4 ( $C_{hpp}$ ), 151.5 ( $C_{dpe}$ ), 149.6 ( $C_{dpe}$ ), 144.0 ( $C_{dpe}$ ), 143.5 ( $C_{dpe}$ ), 136.5 ( $C_{dpe}$ ), 129.9 ( $C_{dpe}$ ), 128.7 ( $C_{dpe}$ ), 125.0 ( $C_{dpe}$ ), 48.1 ( $C_{hpp}$ ), 40.9 ( $C_{hpp}$ ), 22.4 ( $C_{hpp}$ ) ppm.

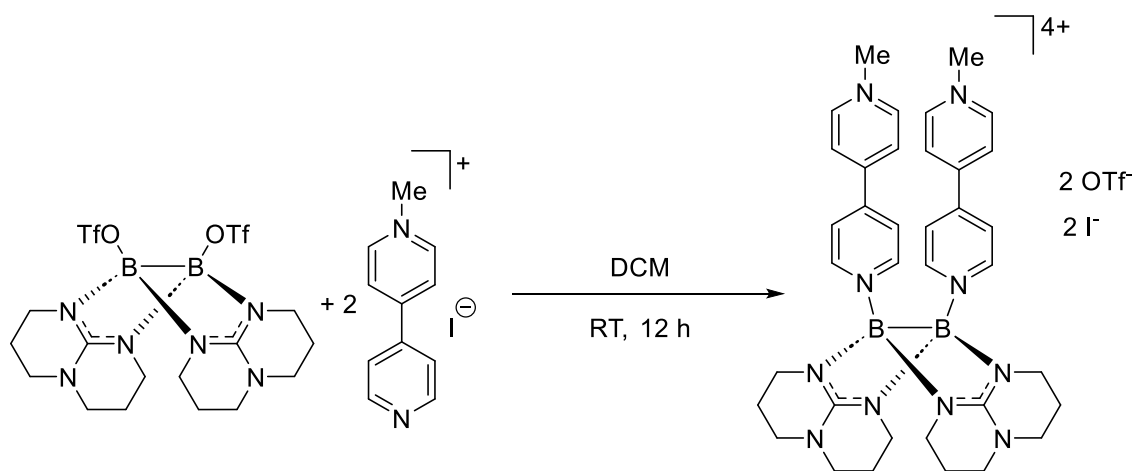
**$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):** $\delta = 3.28$  (s, 2B) ppm. **$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):** $\delta = -79.28$  (s, 6F, OTf) ppm.**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):** $m/z = 331.1965$  ( $[(\text{dpe})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^{2+}$ , 3%),  $811.3458$  ( $[(\text{dpe})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})^+$ , 100%).**Elementaranalyse:**

berechnet (%): C 50.02, H 4.62, N 14.58

erhalten (%): C 49.39, H 5.03, N 13.97

**IR-Spektrum:** $\tilde{\nu} = 3112$  (w), 3052 (w), 2940 (m), 2867 (m), 1626 (s), 1595 (s), 1549 (s), 1503 (m), 1443 (m), 1325 (m), 1264 (s), 1224 (m), 1150 (s), 1101 (w), 1054 (w), 1031 (s), 965 (m), 914 (w), 837 (m), 753 (m), 637 (s), 556 (m), 516 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .**UV-Vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):** $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 305 ( $4.6 \cdot 10^4$ ).



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

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre  $67.0$  mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  ( $0.112$  mmol,  $1$  eq.) und  $73.7$  mg  $[\text{Me-bpy}]\text{I}$  ( $0.247$  mmol,  $2.2$  eq.) vorgelegt und in  $7$  ml  $\text{DCM}$  gelöst. Die Reaktionslösung wurde  $12$  h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung eines gelben Niederschlags und einer dunkelgrünen Lösung beobachtet werden konnte. Die Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, der Niederschlag mit  $5$  ml  $\text{DCM}$  gewaschen und unter Vakuum getrocknet.  $[(\text{Me-bpy})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})_2\text{I}_2$  wurde in einer Ausbeute von  $101.5$  mg ( $0.085$  mmol,  $76\%$ ) als gelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 8.81$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $4$  H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $8.58$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $4$  H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $8.32$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $4$  H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $8.05$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $4$  H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $4.36$  (s,  $6\text{H}$ ,  $\text{H}_{\text{Me}}$ ),  $3.44$ - $3.21$  (m,  $16$  H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.24$ - $2.02$  (m,  $8$  H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 147.2$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $145.3$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $127.2$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $126.9$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ),  $48.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $40.9$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.4$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.70$  (s,  $2\text{B}$ ) ppm.

 **$^{19}\text{F}$  NMR (188 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -79.31$  (s,  $6\text{F}$ ,  $\text{OTf}$ ) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 447.1763$  ( $[(\text{Me-bpy})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]\text{I}_2^{2+}$ , 100%),  $458.1323$  ( $[(\text{Me-bpy})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})\text{I}^{2+}$ , 15%).

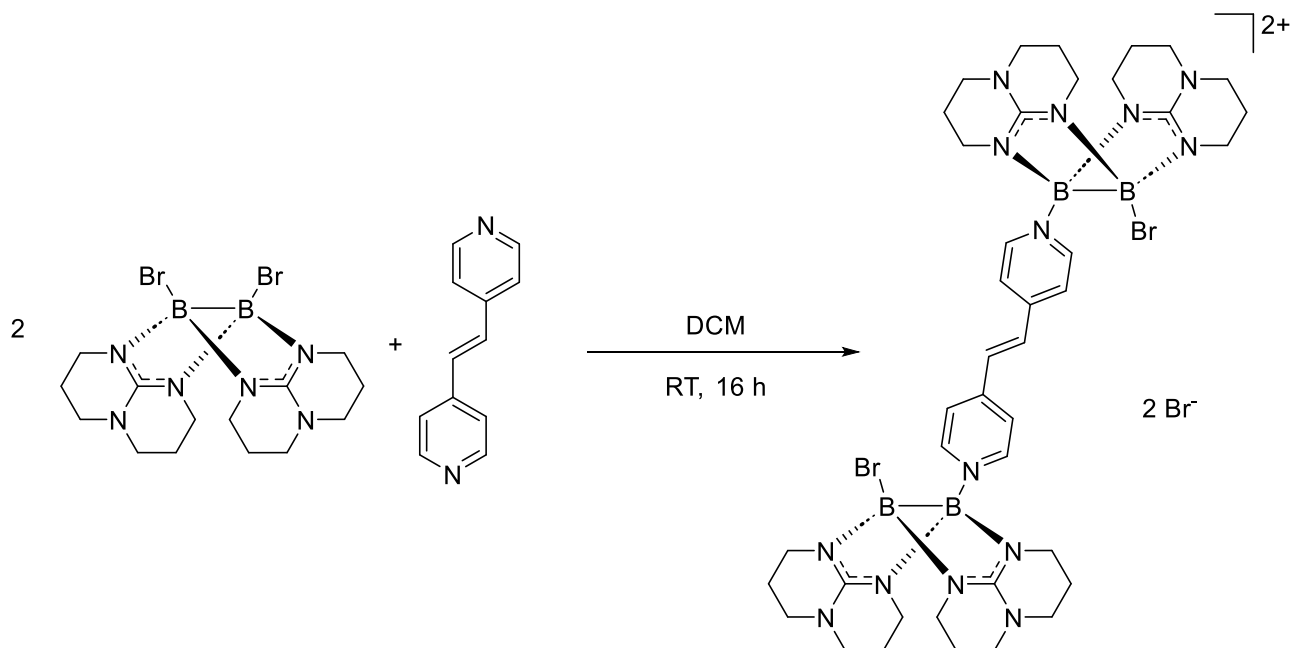
**Elementaranalyse:**

berechnet (%): C 38.28, H 3.89, N 11.75

erhalten (%): C 37.78, H 4.11, N 11.56

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) = 246 ( $5.8 \cdot 10^4$ ), 361 ( $1.2 \cdot 10^4$ ).

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

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 108 mg  $[(\text{Br})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.236 mmol, 2 eq.) und 23.8 mg 1,2-Di(4-pyridyl)ethylen (0.131 mmol, 1.1 eq.) vorgelegt und in 12 ml DCM suspendiert, wobei sich die Lösung orange färbte. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum auf 6 ml reduziert. Es wurden 6 ml n-Pentan zugegeben und kurz gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze vom Niederschlag getrennt. Der Niederschlag wurde erneut in 6 ml DCM gelöst und der Vorgang noch zwei Mal wiederholt. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet.  $[\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}\text{dpe}\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}]\text{Br}_2$  wurde mit einer Ausbeute von 81.4 mg (0.0743 mmol, 63%) als oranger Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.39$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{py.}}$ ),  $8.24$  (s, 2 H, CH),  $8.23$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{py.}}$ ), 3.38-3.14 (m, 32 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.06-1.94 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 158.5$  ( $\text{C}_{\text{dpe}}$ ),  $143.5$  ( $\text{C}_{\text{dpe}}$ ),  $133.2$  ( $\text{C}_{\text{dpe}}$ ),  $125.6$  ( $\text{C}_{\text{dpe}}$ ),  $47.8$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $47.5$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $41.2$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $40.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $22.6$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ),  $21.9$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 468.6860$  ( $[\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}\text{dpe}\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}]^{2+}$ , 58%),  $561.2254$  ( $[(\text{Br})(\text{dpe})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2]^+$ , 100%),  $1018.2896$  ( $[\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}\text{dpe}\{(\text{Br})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2\}]\text{Br}^+$ , 41%).

**Elementaranalyse (C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>B<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>14</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

berechnet (%): C 41.63, H 5.11, N 16.58

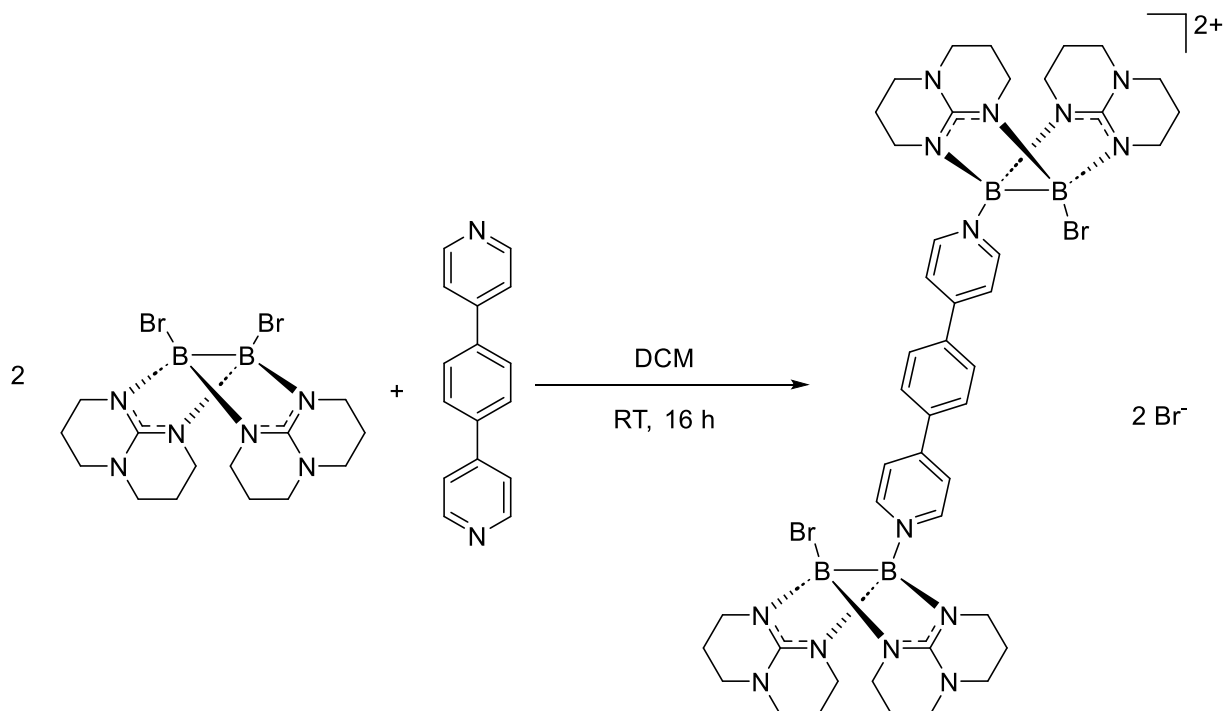
erhalten (%): C 41.47, H 5.80, N 16.22

**IR-Spektrum:**

$\tilde{\nu} = 2933$  (vw), 2855 (vw), 1645 (w), 1631 (m), 1621 (m), 1580 (s), 1547 (vs), 1503 (vw), 1430 (m), 1388 (w), 1366 (w), 1318 (s), 1303 (s), 1272 (m), 1218 (s), 1194 (w), 1144 (vw), 1117 (vw), 1110 (w), 1087 (w), 1065 (vw), 1047 (m), 1016 (w), 1001 (m), 960 (m), 912 (s), 869 (m), 834 (w), 823 (m), 774 (w), 747 (w), 729 (m), 707 (w), 657 (m), 605 (w), 589 (w), 571 (vw), 557 (w), 481 (w), 460 (w), 434 (w) cm<sup>-1</sup>.

**UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

$\lambda_{max}/\text{nm}$  ( $\epsilon$  in l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) = 299 ( $1.3 \cdot 10^4$ ), 402 ( $1.2 \cdot 10^4$ ).

4.4.4.5 Synthese von  $[\{(Br)B_2(\mu\text{-hpp})_2\}dpb\{(Br)B_2(\mu\text{-hpp})_2\}]Br_2$ 

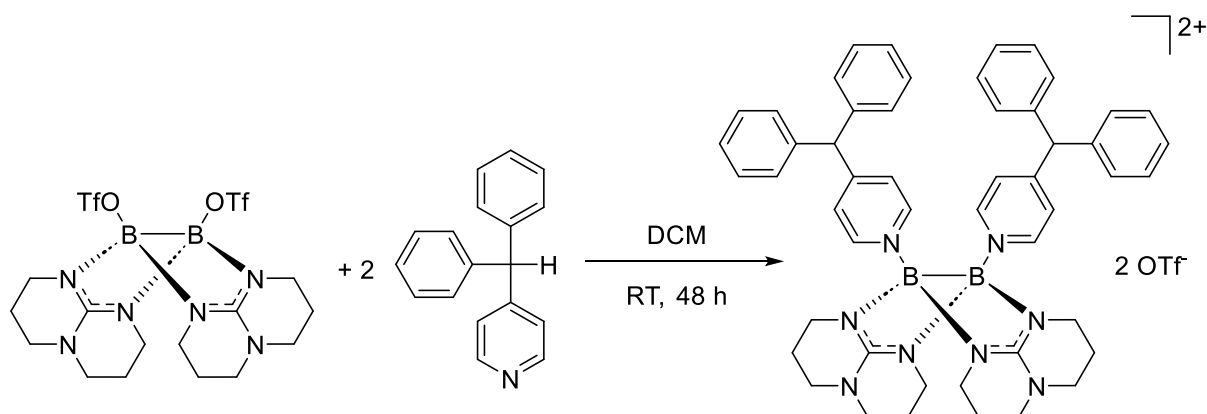
In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 18 mg  $[(Br)B(\mu\text{-hpp})_2]$  (0.039 mmol, 1 eq.) und 9.1 mg 1,2-Di(4-pyridyl)benzol (0.039 mmol, 1 eq.) vorgelegt und in 3 ml DCM suspendiert, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde 21 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 2 ml Acetonitril gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach 24 h wurden Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten.  $[\{(Br)B_2(\mu\text{-hpp})_2\}dpb\{(Br)B_2(\mu\text{-hpp})_2\}]Br_2$  konnte nicht in Reinform isoliert werden.

 **$^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):**

$\delta = 8.37$  (d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $8.25$  (d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 4 H,  $H_{py.}$ ),  $8.09$  (s, 4H,  $H_{arom.}$ ),  $3.48\text{-}3.17$  (m, 32 H,  $NCH_2$ ),  $2.18\text{-}1.95$  (m, 16 H,  $CH_2$ ) ppm.

 **$^{11}B$  NMR (193 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):**

$\delta = 3.40$  (s, 4B) ppm.

4.4.4.6 Synthese von  $[(\text{Ph}_2\text{pyCH})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 94.5 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.159 mmol, 1 eq.) und 77.8 mg Diphenyl(4-pyridyl)methan (0.317 mmol, 2 eq.) vorgelegt, in 4 ml DCM gelöst und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 4 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einem Tag wurde ein blaugelbes Öl erhalten. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze vom Öl getrennt. Das Öl wurde erneut in 4 ml DCM gelöst. Der Vorgang wurde zwei Mal wiederholt und das Öl unter Vakuum getrocknet.  $[(\text{Ph}_2\text{pyCH})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})_2$  wurde in einer Ausbeute von 55.4 mg (0.051 mmol, 32%) als blaugelber Feststoff erhalten. Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Diffusion von *n*-Pentan in die Reaktionslösung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.39$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ), 7.35-7.28 (m, 16 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 8 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 5.37 (s, 2 H, CH), 3.45-3.14 (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.28-1.93 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 160.57$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 159.02 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 143.83 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 140.78 (arom.), 129.38 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 129.34 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 127.92 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 127.85 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 56.42 ( $\text{C}_{\text{methyl}}$ ), 47.48 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 40.34 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 21.74 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 4.09$  (s, 2B) ppm.

**$^{19}\text{F}$  NMR (188 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -78.96$  (s, 6F, OTf<sup>-</sup>) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 937.4196$  ( $[(\text{Ph}_2\text{pyCH})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})^+$ , 100%).

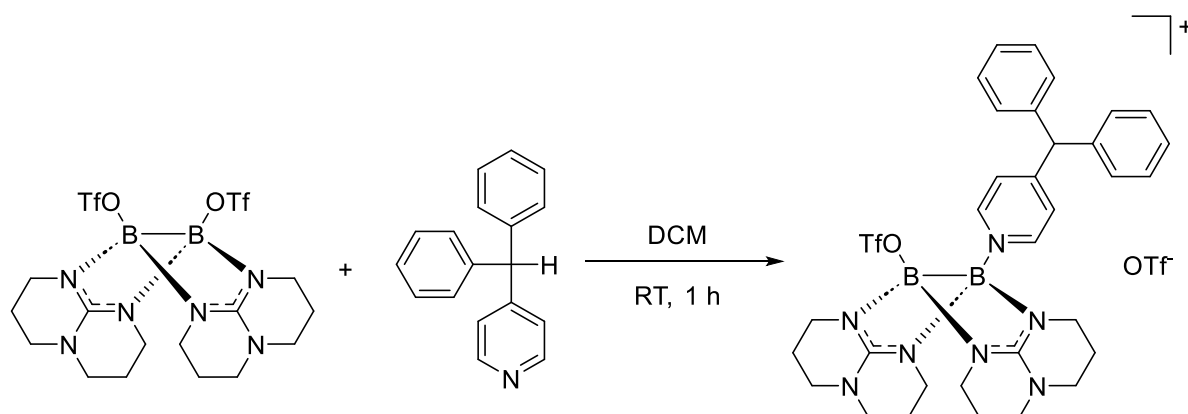
**Elementaranalyse ( $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

berechnet (%): C 57.47, H 5.01, N 10.31

erhalten (%): C 56.64, H 5.09, N 10.37

**UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\varepsilon$  in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 285 ( $9.1 \cdot 10^3$ ).

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

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 43.2 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$  (0.072 mmol, 1 eq.) und 17.2 mg Diphenyl(4-pyridyl)methan (0.071 mmol, 1 eq.) vorgelegt, in 5 ml DCM gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.  $[(\text{Ph}_2\text{pyCH})(\text{OTf})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})$  konnte nicht in Reinform isoliert werden.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.16$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.48$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.37$ - $7.34$  (m, 6 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $7.12$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $5.70$  (s, 1 H, CH),  $3.42$ - $3.05$  (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.05$ - $1.95$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

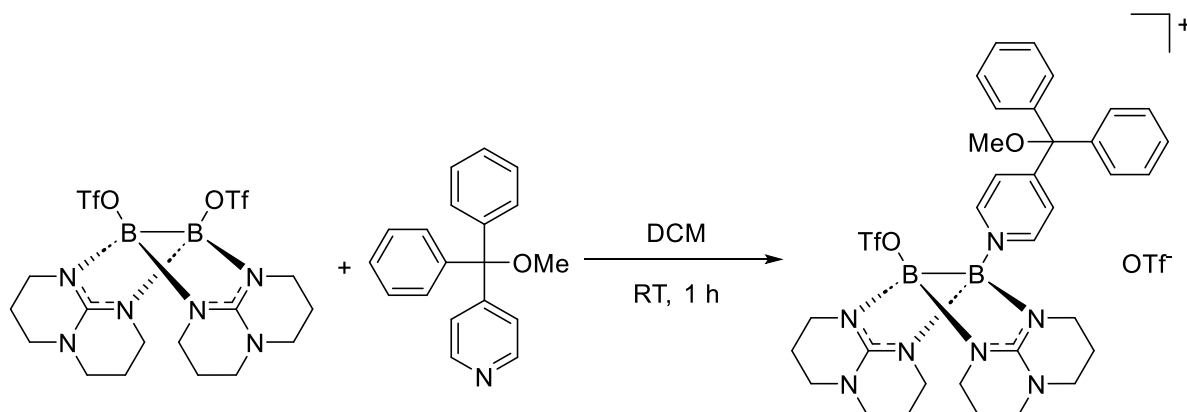
 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 6.27$  (s, 1B),  $1.04$  (s, 1B) ppm.

 **$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = -78.39$  (s, 3F, B-OTf),  $-78.96$  (s, 3F, OTf) ppm.



4.4.4.8 Synthese von  $[(\text{Ph}_2\text{pyCOMe})(\text{OTf})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 67.0 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.112 mmol, 1 eq.) und 30.8 mg Methoxydiphenyl(4-pyridyl)methan (0.112 mmol, 1 eq.) vorgelegt, in 7 ml DCM gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt.  $[(\text{Ph}_2\text{pyCOMe})(\text{OTf})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2](\text{OTf})$  konnte nicht in Reinform isoliert werden.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

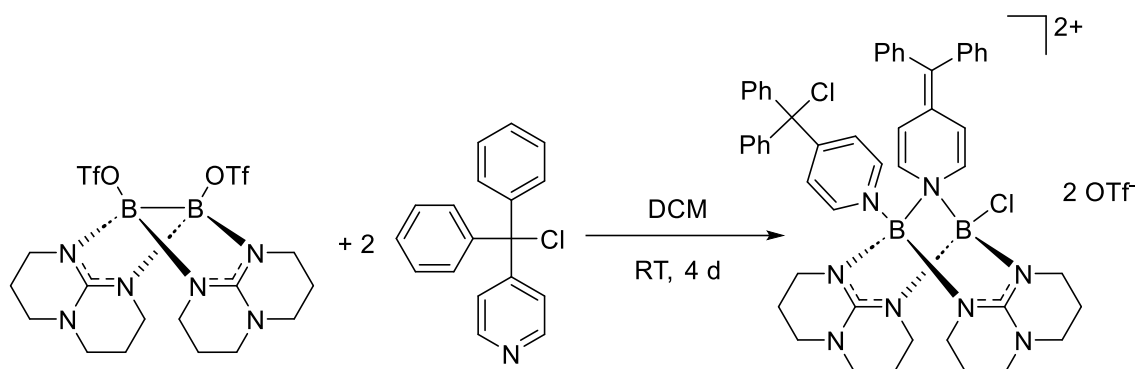
$\delta = 8.17$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.89$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.43\text{-}7.34$  (m, 10 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ),  $3.42\text{-}3.07$  (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $3.07$  (s, 3 H,  $\text{C}_{\text{Me}}$ ),  $2.04\text{-}1.94$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 6.22$  (s, 1B),  $1.00$  (s, 1B) ppm.

 **$^{19}\text{F}$  NMR (565 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = -78.47$  (s, 3F, B-OTf),  $-78.95$  (s, 3F, OTf) ppm.

4.4.4.9 Synthese von  $[(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{pyCCl})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})](\text{OTf})_2$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 171.7 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})_2]$  (0.288 mmol, 1 eq.) und 165.2 mg Chlordiphenyl(4-pyridyl)methan (0.5904 mmol, 2.05 eq.) vorgelegt, in 4 ml DCM gelöst und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung orange färbte. Die Reaktionslösung wurde mit 4 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach einem Tag wurden gelbe Kristalle erhalten. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und die Kristalle erneut in 4 ml DCM gelöst. Der Vorgang wurde zwei Mal wiederholt und die Kristalle dann unter Vakuum getrocknet.  $[(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{pyCCl})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})](\text{OTf})_2$  wurde in einer Ausbeute von 156.0 mg (0.135 mmol, 47%) als gelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.85$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ), 7.90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ), 7.38-7.29 (m, 12 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.19 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C=C}}$ ), 6.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C=C}}$ ), 3.56-3.30 (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.29-1.98 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 3.09$  (s, 1B), 4.17 (s, 1B) ppm.

 **$^{19}\text{F}$  NMR (565 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -78.89$  (s, 6F, OTf) ppm.

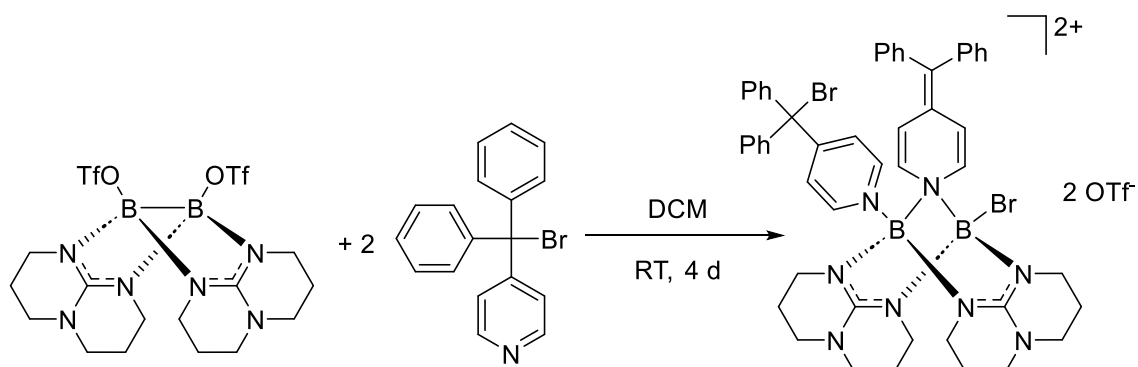
**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 428.1937$   $[(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{pyCCl})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})]^{2+}$ , 10%), 1005.3395  
 $[(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{pyCCl})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})](\text{OTf})^+$ , 100%).

**Elementaranalyse (C<sub>52</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

berechnet (%): C 51.31, H 4.39, N 9.03

erhalten (%): C 51.91, H 4.58, N 9.93

4.4.4.10 Synthese von  $[(\text{Br})(\text{Ph}_2\text{pyCBr})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})](\text{OTf})_2$ 

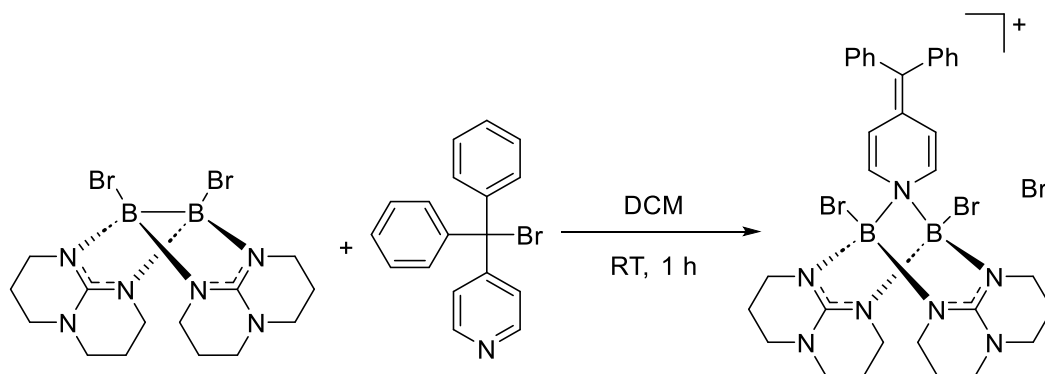
In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 94.0 mg  $[(\text{OTf})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.158 mmol, 1 eq.) und 102.2 mg Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan (0.315 mmol, 2 eq.) vorgelegt, in 4 ml DCM gelöst und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung orange färbte. Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in die Reaktionslösung erhalten. Das Nebenprodukt  $[(\text{Br})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})]\text{Br}$  konnte nicht vom Hauptprodukt  $[(\text{Br})(\text{Ph}_2\text{pyCBr})\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})](\text{OTf})_2$  abgetrennt werden.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 8.87$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ ),  $7.89$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{py}}$ )  $7.41\text{-}6.99$  (m, 20 H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  $6.45$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$ )  $6.21$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$ ),  $3.60\text{-}3.20$  (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ),  $2.30\text{-}1.92$  (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (193 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 2.69$  (s, 1B),  $3.81$  (s, 1B) ppm.

4.4.4.11 Synthese von  $[(\text{Br})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})]\text{Br}$ 

In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 78.9 mg  $[(\text{Br})\text{B}(\mu\text{-hpp})]_2$  (0.172 mmol, 1 eq.) und 55.9 mg Bromdiphenyl(4-pyridyl)methan (0.172 mmol, 1 eq.) vorgelegt, in 4 ml DCM gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung zunächst orange färbte und dann langsam wieder entfärbte. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und  $[(\text{Br})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})]\text{Br}$  wurde in einer Ausbeute von 134.8 mg (0.172 mmol, 100%) als blassgelber Feststoff erhalten.

 **$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 7.38\text{-}7.29$  (m, 6 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 6.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$ ), 5.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{C}=\text{C}}$ ), 3.80-3.12 (m, 16 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.12-1.87 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

 **$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 153.0$  ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 140.7 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 139.8 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 130.7 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 129.3 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{C}=\text{C}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{C}=\text{C}}$ ), 122.4 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 48.9 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 44.5 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ), 22.3 ( $\text{C}_{\text{hpp}}$ ) ppm.

 **$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta = 4.22$  (s, 2B) ppm.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup>):**

$m/z = 702.1720$  ( $[(\text{Br})_2\text{B}_2(\mu\text{-hpp})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Cpy})]^+$ , 100%).

**Elementaranalyse (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>7</sub>):**

berechnet (%): C 49.15, H 4.90, N 12.54

erhalten (%): C 49.40, H 5.17, N 12.85



- [1] E. Y. Chen, T. J. Marks, *Chem Rev* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [2] E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem Rev* **2016**, *116*, 9091-9161.
- [3] H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 2139-2154.
- [4] A. Widera, E. Filbeck, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020*, 3017-3029.
- [5] J. Horn, A. Widera, S. Litters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Dalton Trans* **2018**, *47*, 2009-2017.
- [6] A. Widera, D. Vogler, H. Wadepohl, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, *57*, 11456-11459.
- [7] M. A. Legare, C. Prankevicius, H. Braunschweig, *Chem Rev* **2019**, *119*, 8231-8261.
- [8] A. Widera, E. Filbeck, H. Wadepohl, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chemistry* **2020**, *26*, 3435-3440.
- [9] Z. Liu, S. K. M. Nalluri, J. F. Stoddart, *Chem Soc Rev* **2017**, *46*, 2459-2478.
- [10] F. Jones, R. L. Taylor, *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, *39*, 213-219.
- [11] A. Stock, C. Massenez, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 3539-3568.
- [12] A. Stock, K. Friederici, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1913**, *46*, 1959-1971.
- [13] A. Stock, E. Kuss, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1923**, *56*, 789-808.
- [14] S. H. Bauer, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*, 1096-1103.
- [15] W. H. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 989-1001.
- [16] K. Hedberg, V. Schomaker, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 1482-1487.
- [17] B. M. Gimarc, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *95*, 1417-1421.
- [18] W. N. Lipscomb, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 985-988.
- [19] K. Wade, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 792.
- [20] B. Rušćic, M. Schwarz, J. Berkowitz, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 4576-4581.



- [21] R. R. Mohr, W. N. Lipscomb, *Inorganic Chemistry* **1985**, *25*, 1053-1057.
- [22] I. Demachy, F. Volatron, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10728-10734.
- [23] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **2006**, *58*, 643-657.
- [24] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 6242-6245.
- [25] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82*, 6245-6248.
- [26] S. C. Malhotra, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 862-865.
- [27] M. A. Alibadi, A. S. Batsanov, G. Bramham, J. P. Charmant, M. F. Haddow, L. Mackay, S. M. Mansell, J. E. McGrady, N. C. Norman, A. Roffey, C. A. Russell, *Dalton Trans* **2009**, 5348-5354.
- [28] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 5282-5288.
- [29] J. T. Patton, S. G. Feng, K. A. Abboud, *Organometallics* **2001**, *20*, 3399-3405.
- [30] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew Chem Int Ed Engl* **2013**, *52*, 3574-3583.
- [31] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 4530-4534.
- [32] H. Braunschweig, F. Guethlein, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 12613-12616.
- [33] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *270-271*, 75-88.
- [34] D. W. Stephan, *Dalton Trans* **2009**, 3129-3136.
- [35] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 52-53.
- [36] N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2002**, *22*, 365-369.
- [37] K. Anton, H. Nöth, H. Pommerening, *Chemische Berichte* **1984**, *117*, 2495-2503.
- [38] I. A. Cade, W. Y. Chau, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Ingleson, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 7506-7511.
- [39] A. Suzuki, *Accounts of Chemical Research* **1982**, *15*, 178-184.
- [40] J. M. Murphy, X. Liao, J. F. Hartwig, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 15434-15435.
- [41] N. Miyaura, A. Suzuki, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 866.
- [42] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437-3440.
- [43] R. W. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 4216-4217.
- [44] J. B. Morgan, S. P. Miller, J. P. Morken, *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 8702-8703.

- [45] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chemical Communications* **1997**, 689-690.
- [46] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 2757-2759.
- [47] H. Yoshida, S. Kawashima, Y. Takemoto, K. Okada, J. Ohshita, K. Takaki, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51*, 235-238.
- [48] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chemical Communications* **1996**, 2073.
- [49] T. Ishiyama, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 2357-2360.
- [50] S. Enthaler, *Catalysis Letters* **2012**, *142*, 1306-1311.
- [51] M. L. McIntosh, C. M. Moore, T. B. Clark, *Org Lett* **2010**, *12*, 1996-1999.
- [52] G. Mann, K. D. John, R. T. Baker, *Org Lett* **2000**, *2*, 2105-2108.
- [53] K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 8571-8573.
- [54] T. Matsuda, H. Kirikae, *Organometallics* **2011**, *30*, 3923-3925.
- [55] A. D. Calow, A. Whiting, *Org Biomol Chem* **2012**, *10*, 5485-5497.
- [56] W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235-2236.
- [57] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420-1422.
- [58] R. J. Wright, M. Brynda, P. P. Power, *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, *45*, 5953-5956.
- [59] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 5471-5472.
- [60] S. Pietsch, U. Paul, I. A. Cade, M. J. Ingleson, U. Radius, T. B. Marder, *Chemistry* **2015**, *21*, 9018-9021.
- [61] H. Asakawa, K. H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *Nat Commun* **2014**, *5*, 4245.
- [62] N. Iwadate, M. Suginome, *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 2548-2549.
- [63] C. Borner, K. Brandhorst, C. Kleeberg, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 8600-8604.
- [64] L. G. Zhuo, W. Liao, Z. X. Yu, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2012**, *1*, 336-345.
- [65] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113-115.
- [66] T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69-70.
- [67] S. Akiyama, K. Yamada, M. Yamashita, *Angew Chem Int Ed Engl* **2019**, *58*, 11806-11810.
- [68] H. Budy, T. Kaese, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Angew Chem Int Ed Engl* **2021**, *60*, 19397-19405.
- [69] T. Kaese, T. Trageser, H. Budy, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Chem Sci* **2018**, *9*, 3881-3891.
- [70] R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 9594-9607.

- [71] M. Gao, S. B. Thorpe, C. Kleeberg, C. Slebodnick, T. B. Marder, W. L. Santos, *J Org Chem* **2011**, *76*, 3997-4007.
- [72] M. Kameda, G. Kodama, *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 2288-2292.
- [73] J. Lam, L. L. Cao, J. M. Farrell, D. W. Stephan, *Dalton Trans* **2020**, *49*, 1839-1846.
- [74] E. Rochette, N. Bouchard, J. Legare Lavergne, C. F. Matta, F. G. Fontaine, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55*, 12722-12726.
- [75] O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 5482-5493.
- [76] A. Wagner, S. Litters, J. Elias, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chemistry* **2014**, *20*, 12514-12527.
- [77] O. Ciobanu, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2009**, *48*, 5538-5541.
- [78] N. Schulenberg, O. Ciobanu, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 5201-5210.
- [79] A. Widera, E. Kaifer, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Chemistry* **2018**, *24*, 1209-1216.
- [80] D. Vogler, L. Haas, N. Wolf, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem Commun (Camb)* **2022**, *58*, 693-696.
- [81] D. Vogler, M. Schoner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chemistry* **2022**, *28*, e202201389.
- [82] S. A. Snow, G. Kodama, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 795-796.
- [83] M. Hata, Y. Kawano, M. Shimoi, *Inorg Chem* **1998**, *37*, 4482-4483.
- [84] M. Shimoi, K. Katoh, Y. Kawano, G. Kodama, H. Ogino, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *659*, 102-106.
- [85] A. Wagner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 5277-5279.
- [86] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 2657-2661.
- [87] M. Frick, J. Horn, H. Wadepohl, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Chemistry* **2018**, *24*, 16983-16986.
- [88] L. Li, H. Zhu, L. Liu, D. Song, M. Lei, *Inorg Chem* **2018**, *57*, 3054-3060.
- [89] M. A. Courtemanche, M. A. Legare, L. Maron, F. G. Fontaine, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 10708-10717.
- [90] N. von Wolff, G. Lefèvre, J. C. Berthet, P. Thuéry, T. Cantat, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4526-4535.
- [91] M. Frick, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 11645-11648.

- [92] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew Chem Int Ed Engl* **2005**, *44*, 5016-5036.
- [93] V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 987-989.
- [94] J. Higashi, A. D. Eastman, R. W. Parry, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 716-720.
- [95] C. J. Major, Z. W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chemistry* **2022**, *28*, e202200698.
- [96] P. Kölle, H. Nöth, *Chemische Berichte* **1986**, *119*, 3849-3855.
- [97] C. K. Narula, H. Noeth, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 4147-4152.
- [98] C. K. Narula, H. Noeth, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2532-2539.
- [99] N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chemische Berichte* **1991**, *124*, 2197-2201.
- [100] P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chemische Berichte* **1987**, *120*, 1091-1098.
- [101] K. Yuan, D. Volland, S. Kirschner, M. Uzelac, G. S. Nichol, A. Nowak-Krol, M. J. Ingleson, *Chem Sci* **2022**, *13*, 1136-1145.
- [102] P. Koelle, H. Noeth, *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 399-418.
- [103] D. J. Brauer, H. Bürger, G. Pawelke, W. Weuter, J. Wilke, *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, *329*, 293-304.
- [104] T. K. Wood, W. E. Piers, B. A. Keay, M. Parvez, *Chem Commun (Camb)* **2009**, 5147-5149.
- [105] A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 2098-2101.
- [106] F. Fabrizi de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jäkle, F. Laschi, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, *16*, 4776-4787.
- [107] G. Agrifoglio, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *197*, 159-162.
- [108] P. Wei, D. A. Atwood, *Inorg Chem* **1998**, *37*, 4934-4938.
- [109] M. Möhlen, B. Neumüller, N. Faza, C. Müller, W. Massa, K. Dehnicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1997**, *623*, 1567-1576.
- [110] N. Arnold, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, K. Radacki, A. Trumpp, *Chemistry* **2016**, *22*, 13927-13934.
- [111] D. Franz, T. Szilvasi, A. Pothig, F. Deiser, S. Inoue, *Chemistry* **2018**, *24*, 4283-4288.
- [112] F. Schon, L. Greb, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, *59*, 9127-9133.
- [113] L. Kong, W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 8623-8629.

- [114] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hubner, R. Acharyya, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46*, 9110-9113.
- [115] O. Ciobanu, D. Emeljanenko, E. Kaifer, J. Mautz, H. J. Himmel, *Inorg Chem* **2008**, *47*, 4774-4778.
- [116] N. Schulenber, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 10444-10447.
- [117] S. Litters, E. Kaifer, M. Enders, H. J. Himmel, *Nat Chem* **2013**, *5*, 1029-1034.
- [118] S. Litters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55*, 4345-4347.
- [119] S. Litters, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 4090-4098.
- [120] A. Widera, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2019**, *58*, 5897-5901.
- [121] S. Litters, M. Ganschow, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, *2015*, 5188-5195.
- [122] E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2013**, *32*, 6712-6717.
- [123] D. Vogler, N. Wolf, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Dalton Trans* **2019**, *48*, 14354-14366.
- [124] K. Freudenberg, F. Cramer, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1948**, *3*, 464-466.
- [125] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith, T. Takaha, *Chem Rev* **1998**, *98*, 1787-1802.
- [126] R. Breslow, S. D. Dong, *Chem Rev* **1998**, *98*, 1997-2012.
- [127] C. J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 2495-2496.
- [128] J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Accounts of Chemical Research* **1997**, *30*, 338-345.
- [129] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 193-218.
- [130] S. J. Loeb, J. Tiburcio, S. J. Vella, J. A. Wisner, *Org Biomol Chem* **2006**, *4*, 667-680.
- [131] I. C. Gibbs-Hall, N. A. Vermeulen, E. J. Dale, J. J. Henkelis, A. K. Blackburn, J. C. Barnes, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 15640-15643.
- [132] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *165*, 93-161.
- [133] V. Böhmer, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 713-745.
- [134] P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663-2704.
- [135] H. Zhang, Z. Liu, Y. Zhao, *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 5491-5528.
- [136] Y. Wu, M. Frasconi, D. M. Gardner, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, *53*, 9476-9481.

- [137] R. Vilar, *Angew Chem Int Ed Engl* **2003**, *42*, 1460-1477.
- [138] L. Michaelis, *Chemical Reviews* **1935**, *16*, 243-286.
- [139] P. Smith, D. Heath, *CRC Crit Rev Toxicol* **1976**, *4*, 411-445.
- [140] E. J. Dale, N. A. Vermeulen, M. Juricek, J. C. Barnes, R. M. Young, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Acc Chem Res* **2016**, *49*, 262-273.
- [141] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1983**, *22*, 489-490.
- [142] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 1547-1550.
- [143] X. Y. Chen, H. Chen, J. Fraser Stoddart, *Angew Chem Int Ed Engl* **2023**, *62*, e202211387.
- [144] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665-1677.
- [145] E. M. Kosower, J. L. Cotter, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 5524-5527.
- [146] M. Bühner, W. Geuder, W. K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angewandte Chemie* **1988**, *100*, 1611-1614.
- [147] A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441-451.
- [148] G. Doddi, G. Ercolani, P. Mencarelli, A. Piermattei, *J Org Chem* **2005**, *70*, 3761-3764.
- [149] G. Doddi, G. Ercolani, S. Franconeri, P. Mencarelli, *J Org Chem* **2001**, *66*, 4950-4953.
- [150] J. C. Barnes, A. C. Fahrenbach, S. M. Dyar, M. Frasconi, M. A. Giesener, Z. Zhu, Z. Liu, K. J. Hartlieb, R. Carmieli, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Proc Natl Acad Sci USA* **2012**, *109*, 11546-11551.
- [151] Y. Qiu, L. Zhang, C. Pezzato, Y. Feng, W. Li, M. T. Nguyen, C. Cheng, D. Shen, Q. H. Guo, Y. Shi, K. Cai, F. M. Alsubaie, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 17472-17476.
- [152] 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, R. Carmielli, H. A. Khatib, W. A. Goddard, 3rd, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *Nat Chem* **2010**, *2*, 42-49.
- [153] M. Berville, L. Karmazin, J. A. Wytko, J. Weiss, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 15772-15775.
- [154] 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, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 183-192.

- [155] T. Jiao, K. Cai, Z. Liu, G. Wu, L. Shen, C. Cheng, Y. Feng, C. L. Stern, J. F. Stoddart, H. Li, *Chem Sci* **2019**, *10*, 5114-5123.
- [156] S. T. Ryan, R. M. Young, J. J. Henkelis, N. Hafezi, N. A. Vermeulen, A. Hennig, E. J. Dale, Y. Wu, M. D. Krzyaniak, A. Fox, W. M. Nau, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, O. A. Scherman, *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 15299-15307.
- [157] E. J. Dale, N. A. Vermeulen, A. A. Thomas, J. C. Barnes, M. Juricek, A. K. Blackburn, N. L. Strutt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, S. E. Denmark, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 10669-10682.
- [158] S. M. Dyar, J. C. Barnes, M. Juricek, J. F. Stoddart, D. T. Co, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, *53*, 5371-5375.
- [159] P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jakle, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, *51*, 7994-7998.
- [160] N. Baser-Kirazli, R. A. Lalancette, F. Jakle, *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, *59*, 8689-8697.
- [161] P. Chen, F. Jakle, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 20142-20145.
- [162] D. Shimoyama, N. Baser-Kirazli, R. A. Lalancette, F. Jakle, *Angew Chem Int Ed Engl* **2021**, *60*, 17942-17946.
- [163] A. Lichtblau, H. D. Hausen, W. Schwarz, W. Kaim, *Inorganic Chemistry* **1902**, *32*, 73-78.
- [164] Y. Wu, J. Zhou, B. T. Phelan, C. M. Mauck, J. F. Stoddart, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 14265-14276.
- [165] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49*, 46-76.
- [166] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126.
- [167] L. Liu, B. Lukose, P. Jaque, B. Ensing, *Green Energy & Environment* **2019**, *4*, 20-28.
- [168] M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew Chem Int Ed Engl* **2017**, *56*, 10282-10292.
- [169] P. L. Timms, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 4585-4589.
- [170] M. A. Legare, G. Belanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896-900.
- [171] L. Wu, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, Z. Lin, *Organometallics* **2021**, *40*, 766-775.
- [172] N. Tsukahara, H. Asakawa, K. H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 2593-2596.
- [173] R. D. Pike, *Organometallics* **2012**, *31*, 7647-7660.
- [174] S. C. C. van der Lubbe, P. Vermeeren, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chemistry* **2020**, *26*, 15690-15699.

- [175] Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, *57*, 6109-6114.
- [176] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat Chem* **2013**, *5*, 1025-1028.
- [177] J. Bohnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Horl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew Chem Int Ed Engl* **2014**, *53*, 9082-9085.
- [178] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 352-354.
- [179] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 3723-3725.
- [180] R. M. Jay, A. Banerjee, T. Leitner, R. P. Wang, J. Harich, R. Stefanuik, H. Wikmark, M. R. Coates, E. V. Beale, V. Kabanova, A. Kahraman, A. Wach, D. Ozerov, C. Arrell, P. J. M. Johnson, C. N. Borca, C. Cirelli, C. Bacellar, C. Milne, N. Huse, G. Smolentsev, T. Huthwelker, M. Odellius, P. Wernet, *Science* **2023**, *380*, 955-960.
- [181] K. Takahashi, T. Nihira, K. Akiyama, Y. Ikegami, E. Fukuyo, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 620.
- [182] W. W. Porter, 3rd, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 16559-16566.
- [183] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem Rev* **1996**, *96*, 877-910.
- [184] A. J. Widera, *Das Zusammenspiel zwischen Elektronendefizit und Elektronenreichtum in guanidinstabilisierten Boran-Kationen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg **2019**.
- [185] S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5860-5865.
- [186] V. Zeleňák, Z. Vargová, M. Almáši, A. Zeleňáková, J. Kuchár, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 354-359.
- [187] H. Ren, P. Yang, F. M. Winnik, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 5955-5961.
- [188] J. P. Launay, M. Tourrel-Pagis, J. F. Lipskier, V. Marvaud, C. Joachim, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 1033-1038.
- [189] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chemistry* **2003**, *9*, 2676-2683.
- [190] D. Gudat, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *163*, 71-106.
- [191] W. Qin, N. Zhou, C. Wu, M. Xie, H. Sun, Y. Guo, L. Pan, *ACS Omega* **2020**, *5*, 3801-3808.



- [192] L. Striepe, T. Baumgartner, *Chemistry* **2017**, *23*, 16924-16940.
- [193] E. Filbeck, L. Kistner, D. Vogler, D. Bučak Gasser, L. Flórido Martins, M. Schöner, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2022**, e202201105.
- [194] L. Kistner, E. Filbeck, P. Ihle, D. Bučak Gasser, S. W. H. Häussermann, D. Kowatsch, E. Kaifer, H. J. Himmel, *European Journal of Organic Chemistry* **2023**, *26*.
- [195] M. Schütze, *Angewandte Chemie* **1958**, *70*, 697-699.
- [196] H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry, Royal Society of Chemistry* **2013**.
- [197] N. G. Connelly, R. M. Hartshorn, T. Damhus, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry* **2005**.
- [198] SAINT (APEX III) Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2016**.
- .
- [199] G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2004-2014**.
- [200] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J Appl Crystallogr* **2015**, *48*, 3-10.
- [201] G. M. Sheldrick, SHELXT, *Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany **2014-2018**.
- [202] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Found Adv* **2015**, *A71*, 3-8.
- [203] G. M. Sheldrick, SHELXL-20xx, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany **2012-2018**.
- [204] W. Robinson, G. M. Sheldrick in: N. W. Isaaks, M. R. Taylor (eds.) "Crystallographic Computing 4", Ch. 22, IUCr and Oxford University Press, Oxford, UK, **1988**.
- [205] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr* **2008**, *A64*, 112-122.
- [206] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr Struct Chem* **2015**, *C71*, 3-8.
- [207] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339-341.
- [208] A. L. Spek, *Acta Crystallogr Struct Chem* **2015**, *C71*, 9-18.
- [209] A. L. Spek, PLATON, Utrecht University, The Netherlands.
- [210] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7-13.
- [211] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165-169.
- [212] O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 346-354.

- 
- [213] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, 242, 652-660.
- [214] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652.
- [215] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **2002**, 98, 11623-11627.
- [216] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys Chem Chem Phys* **2005**, 7, 3297-3305.
- [217] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J Chem Phys* **2010**, 132, 154104.
- [218] A. D. Becke, *Phys Rev A Gen Phys* **1988**, 38, 3098-3100.
- [219] Chemcraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations, Version 1.8, Build 682, **2023**.
- [220] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 51-57.



A.1 Abkürzungsverzeichnis

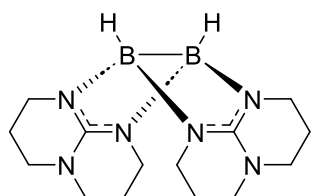
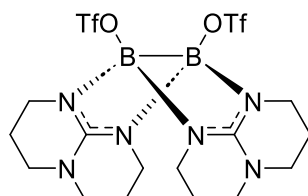
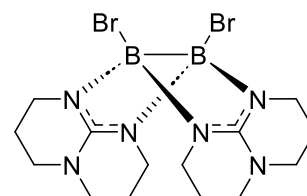
Abkürzung	Bedeutung	Abkürzung	Bedeutung
2c2e	2-Zentren-2-Elektronen	h	Stunden
Ar	Aromat	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
arom.	aromatisch	HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Bpy	Bipyridin	hpp	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
cat	Catecholato	HR	<i>high-resolution</i>
CBPQT <sup>4+</sup>	Cyclobis(paraquat-p-phenylen)	HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic DATA Centre</i>	iPr	<i>iso-Propyl</i>
cod	1,5-Cyclooctadien	IR	Infrarot
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>	Kat.	Katalysator
Cp	Cyclopentadienyl	L	Ligand
CT	Charge-Transfer	LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Cy	Cyclohexyl	Me	Methyl
Dan	Naphthalin-1,8-diaminat	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl-Gruppe)
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en	min	Minuten
DCM	Dichlormethan	MS	Massenspektrometrie
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>	nBu	<i>n-Butyl</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie	NHC	N-Heterocyclisches Carben
Dip	2,6-Diisopropylphenyl	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	OAc	Acetat
DMSO	Dimethylsulfoxid	OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
dpb	1,4-Di(4-pyridyl)benzol	OTs	<i>p</i> -Toluolsulfonat (Tosylat)
dpbp	4,4'-Di(4-pyridyl)biphenyl	Ph	Phenyl
dpe	1,2-Di(4-pyridyl)ethylen	pin	Pinakolato
dps	2,5-Di(4-pyridyl)selenophen	ppm	<i>parts per million</i>
dpt	2,5-Di(4-pyridyl)thiophen	py.	Pyridin
Dur	2,3,5,6-Tetramethylphenyl	selenoph.	Selenophen
EDG	Elektronen-schiebende Gruppe	RT	Raumtemperatur
EI	Elektronen-Ionisierung	TBA	Tetrabutylammonium
eq.	Äquivalente	tBu	<i>tert</i> -Butyl
ESI	Elektrosprayionisation	TD	<i>time-dissolved</i>
ESR	Elektronenspinresonanz	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethyl	thioph.	Thiophen
EWG	Elektronen-ziehende Gruppe	tpt	2,4,6-Tri(4-pyridyl)triazin
Fc	Ferrocen	ttmgn	Tetrakis(tetramethylguanidino)naphthalin
FLP	Frustriertes Lewispaar	UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible</i>
GCE	Glas-Kohlenstoff-Elektrode	Xyl	Xylylen

## A.2 Symbolverzeichnis

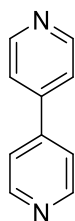
Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
d	Abstand	I	Intensität
$\delta$	chemische Verschiebung	${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante
$\Delta G$	Freie Reaktionsenthalpie	$\lambda$	Wellenlänge
E	Energie oder Potential	m/z	Masse-zu-Ladungs- Verhältnis
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	p	Druck
g	g-Wert	T	Temperatur

### A.3 Verbindungsverzeichnis

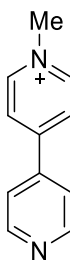
#### Neutrale hpp-substituierte Diborane

[HB(hpp)]<sub>2</sub>[(OTf)B(hpp)]<sub>2</sub>[BrB(hpp)]<sub>2</sub>

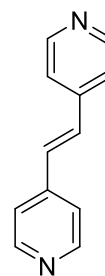
#### Pyridin-Edukte (L1-L12, L1(Me)<sup>+</sup>)



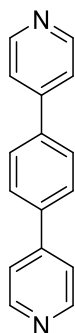
**L1**  
(bpy)



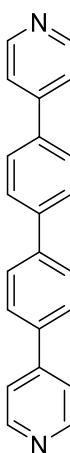
**[L1(Me)]<sup>+</sup>**  
([Me-bpy]<sup>+</sup>)



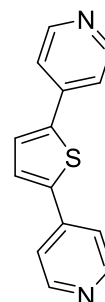
**L2**  
(dpe)



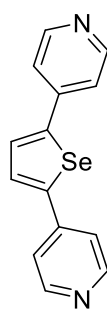
**L3**  
(dpb)



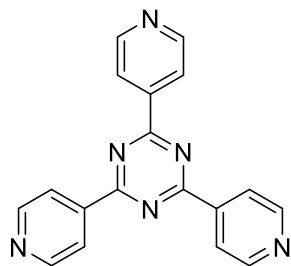
**L4**  
(dpbp)



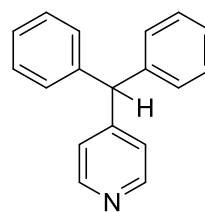
**L5**  
(dpt)



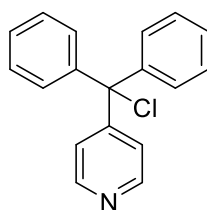
**L6**  
(dps)



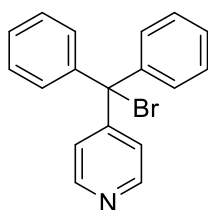
**L7**  
(tpt)



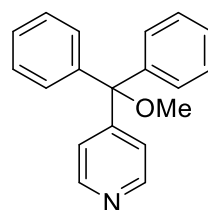
**L8**



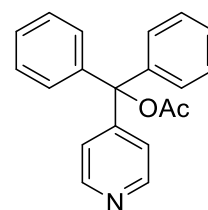
**L9**



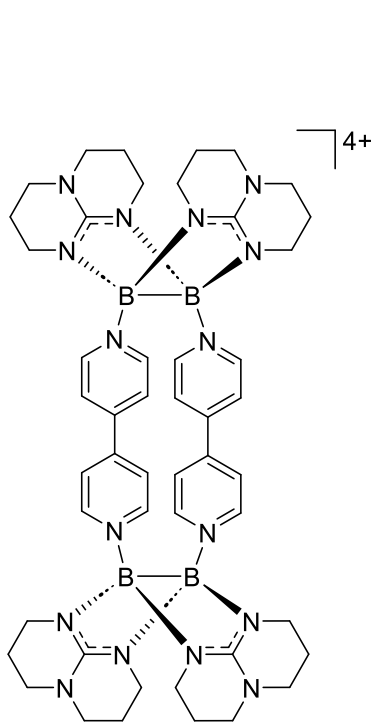
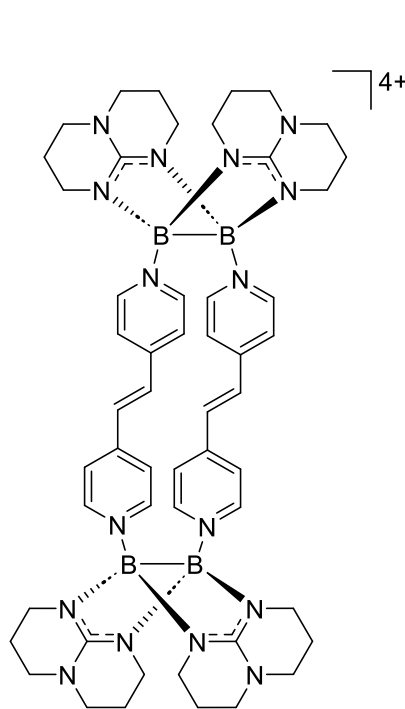
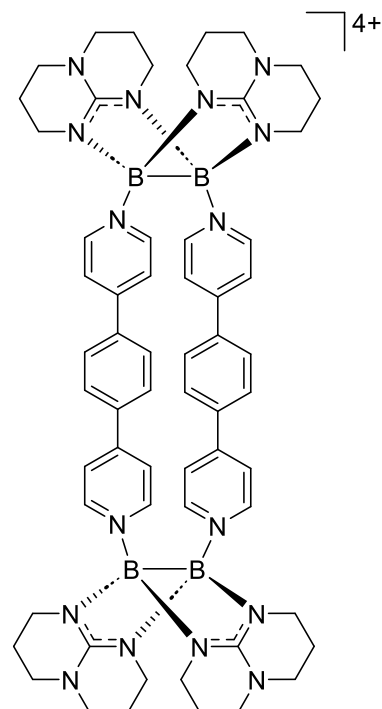
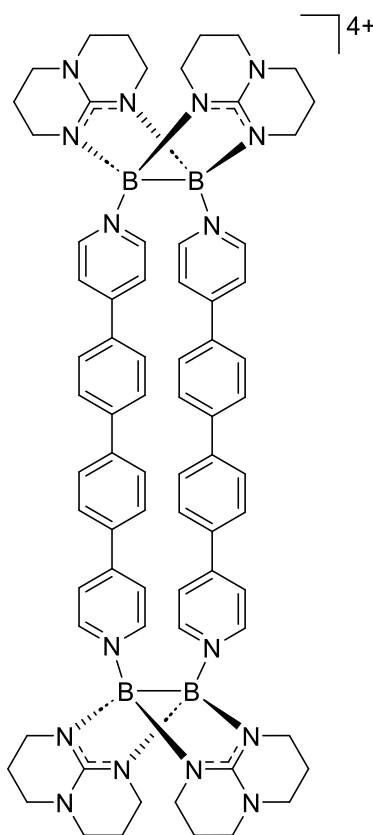
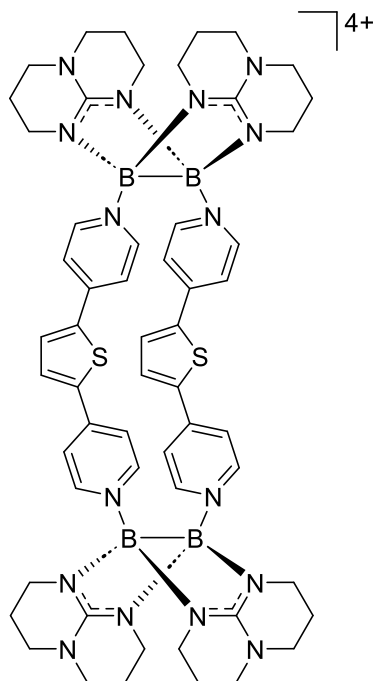
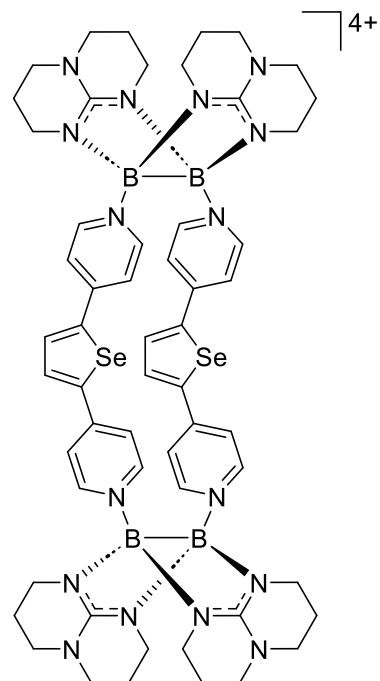
**L10**



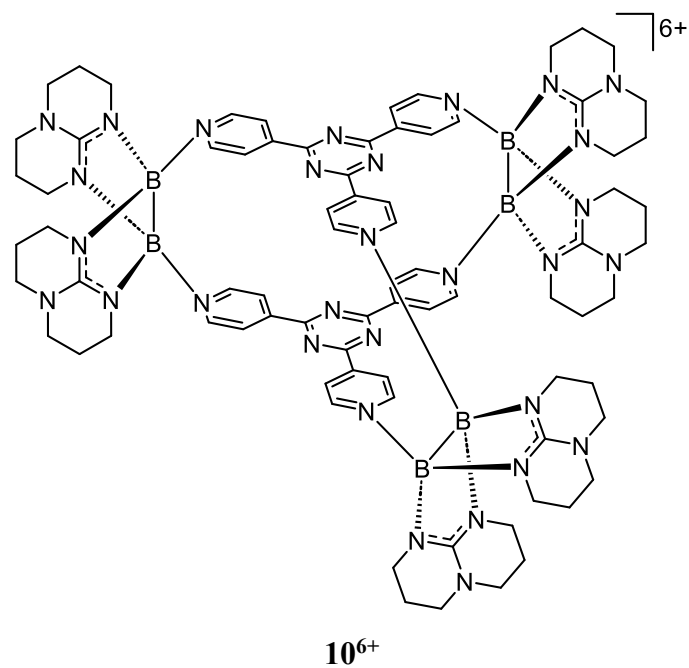
**L11**



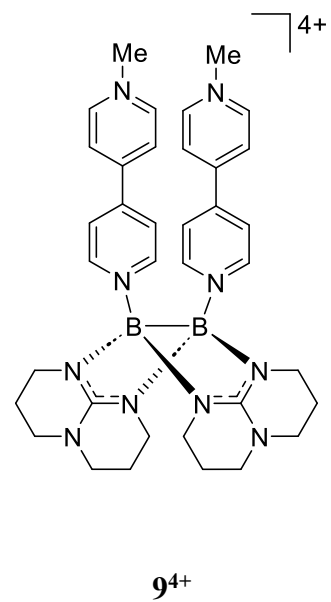
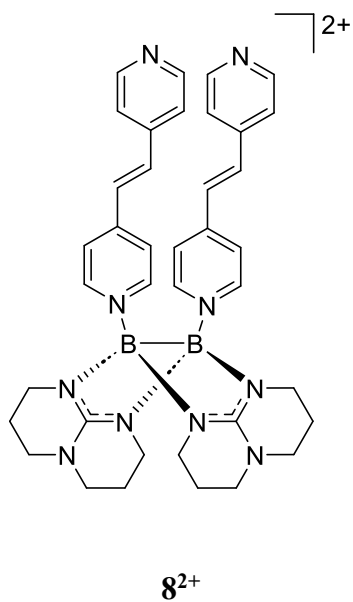
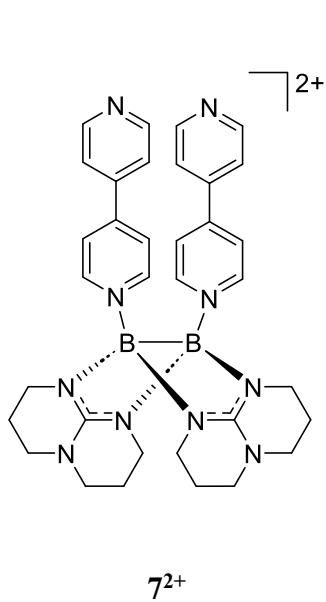
**L12**

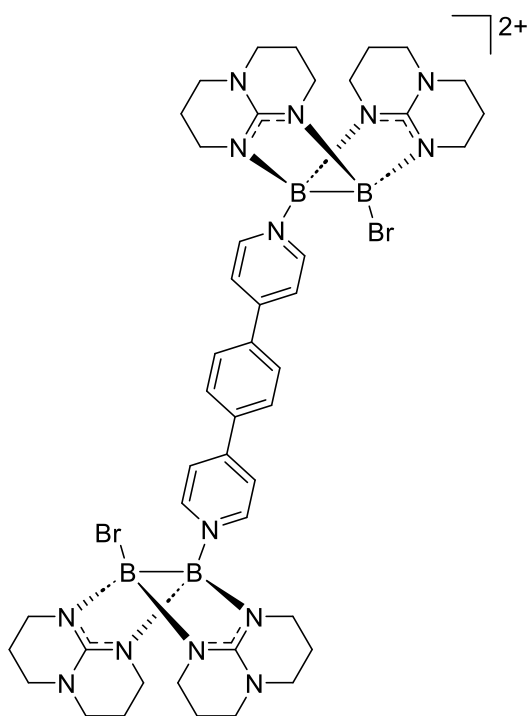
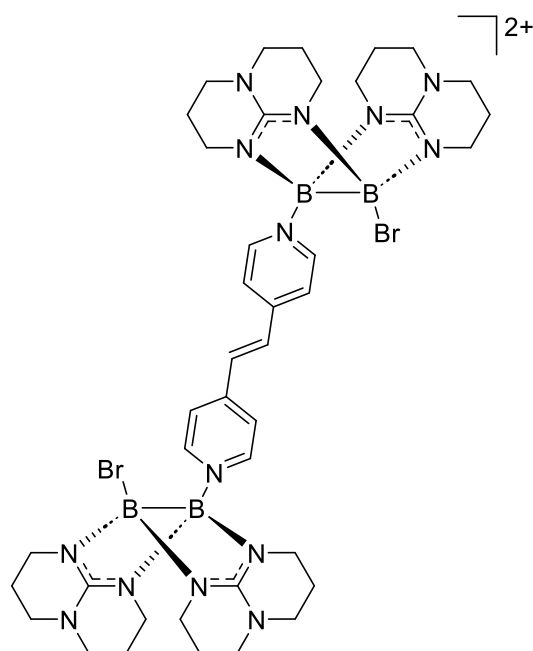
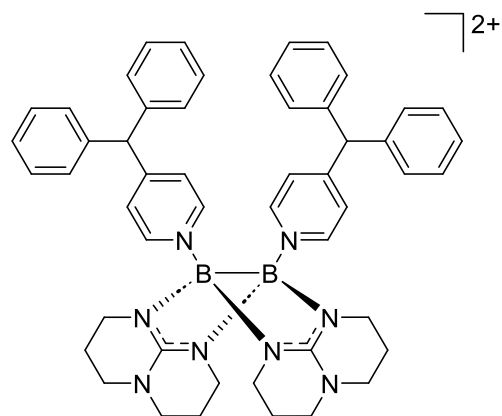
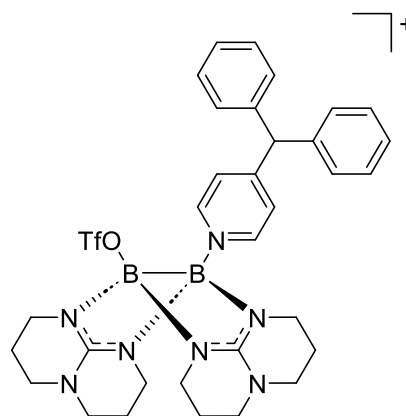
**Polykationische Boracyclophane****14+****24+****34+****44+****54+****64+**

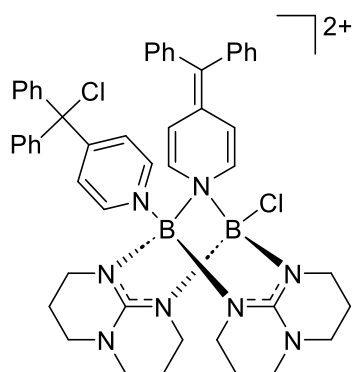




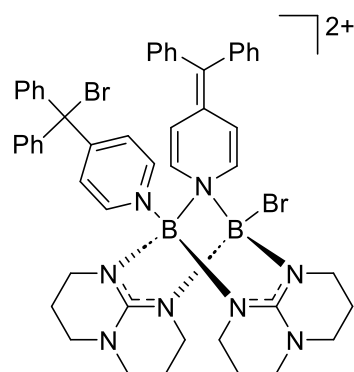
**Kationische hpp-substituierte Diborane**



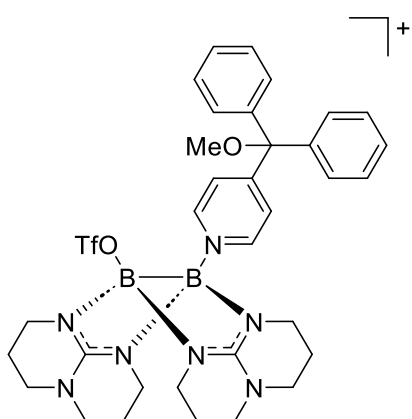
 $11^{2+}$  $12^{2+}$  $13^{2+}$  $14^{+}$



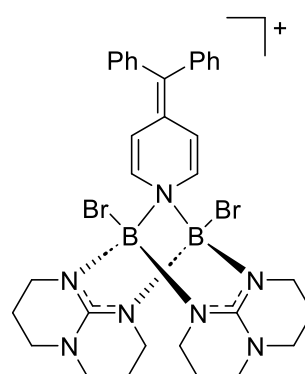
**15<sup>2+</sup>**



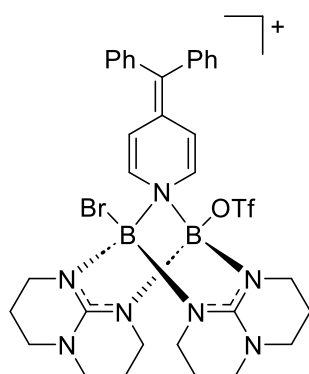
**16<sup>2+</sup>**



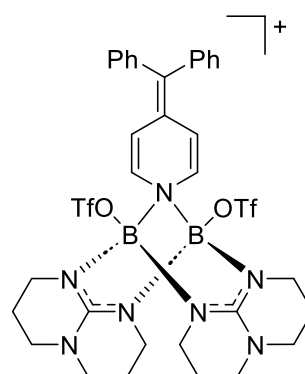
**17<sup>+</sup>**



**18<sup>+</sup>**

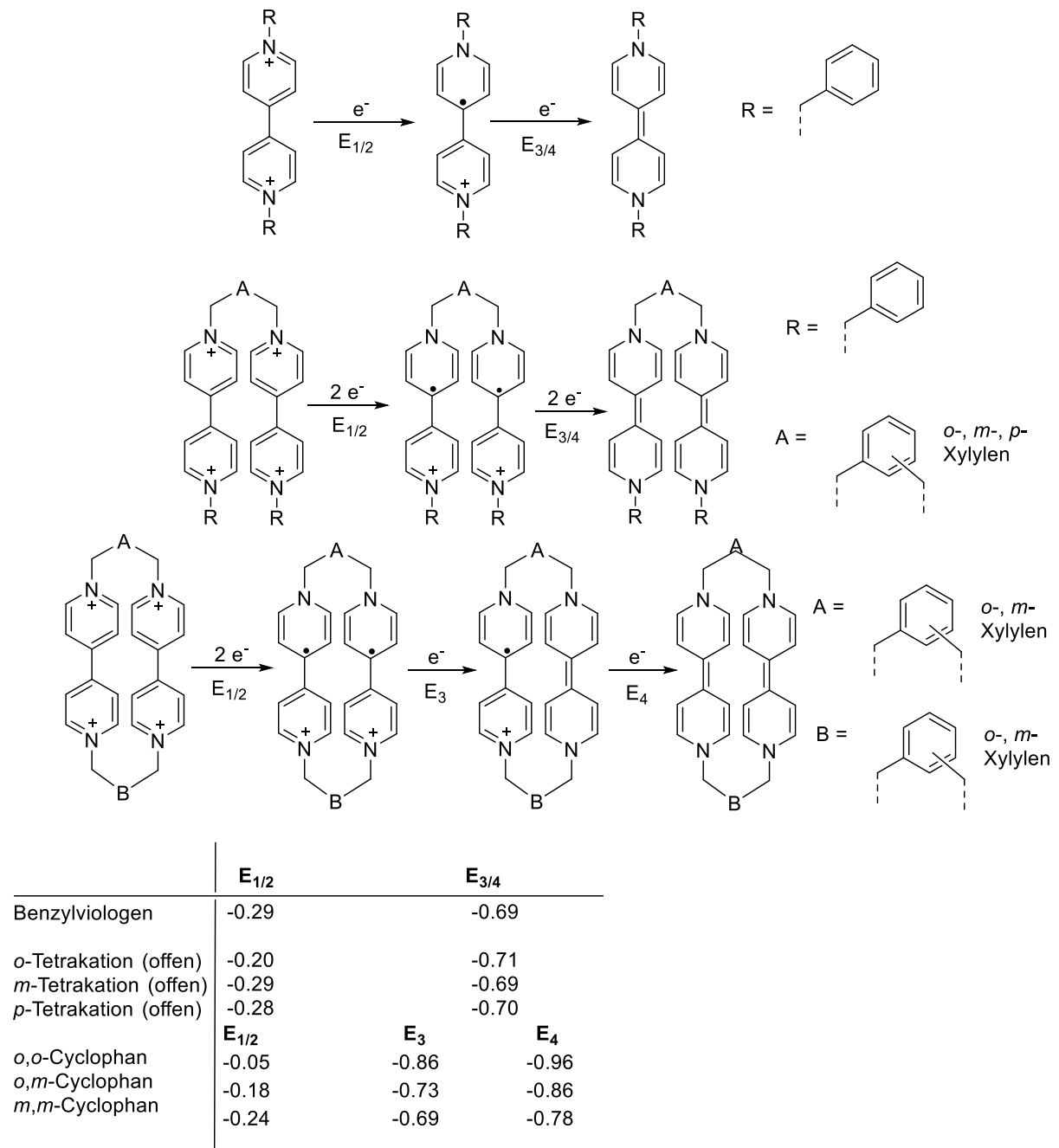


**19<sup>+</sup>**



**20<sup>+</sup>**

## A.4 Ergänzende Abbildungen



Schema A.1. Schematische Darstellung der von Hünig et al. erhaltenen Ergebnisse zur Redoxchemie verschiedener Viologen-Verbindungen.<sup>[141, 144]</sup>

## A.5 Kristallstrukturdaten

Verbindung 3(OTf)<sub>4</sub>

CCDC-Nr.	2105833
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> B <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	1656.84
Messtemperatur [K]	100.00
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)
$a$ [Å]	8.0819(8)
$b$ [Å]	13.8570(13)
$c$ [Å]	19.1231(19)
$\alpha$ [°]	84.613(4)
$\beta$ [°]	89.913(4)
$\gamma$ [°]	80.064(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2099.9(4)
Formeleinheit pro Zelle ( $Z$ )	1
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.362
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.206
$F(000)$	891
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.547×0.428×0.326
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Block
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	4.28 bis 52.00 (0.81 Å)
Indexbereich	-9 ≤ $h$ ≤ 9 -17 ≤ $k$ ≤ 17 -23 ≤ $l$ ≤ 23
Gemessene Reflexe	91564
Unabhängige Reflexe	8224 $R_{\text{int}} = 0.0499$ $R_{\text{sigma}} = 0.0214$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %
Daten / Restriktionen / Parameter	8224/571/724
Anpassungsgüte $F^2$	1.035
Endgültige $R$ Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0906$ $wR_2 = 0.2670$
Endgültige $R$ Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.1000$ $wR_2 = 0.2801$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.09/-0.97

**Verbindung 6(OTf)<sub>4</sub>**

CCDC-Nr.	2208348
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>68</sub> B <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>16</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1762.71
Messtemperatur [K]	100.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	43.450(8)
<i>b</i> [Å]	10.4994(18)
<i>c</i> [Å]	18.237(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	94.695(12)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8292(3)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.548
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.214
<i>F</i> (000)	3920
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.398×0.312×0.246
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Block
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	3.76 bis 55.00 (0.77 Å)
Indexbereich	-56 ≤ <i>h</i> ≤ 56 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	206704
Unabhängige Reflexe	9528 $R_{\text{int}} = 0.0811$ $R_{\text{sigma}} = 0.0342$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	9528/355/710
Anpassungsgüte $F^2$	1.049
Endgültige <i>R</i> Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0577$ $wR_2 = 0.1609$
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.0647$ $wR_2 = 0.1683$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.21/-0.92

**Verbindung 7(OTf)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	2095965
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	908.51
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pn</i> (7)
<i>a</i> [Å]	11.0402(10)
<i>b</i> [Å]	12.3310(12)
<i>c</i> [Å]	17.4944(17)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	103.188(4)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2318.8(4)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.423
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.309
<i>F</i> (000)	1024
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.311×0.28×0.107
Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Plättchen
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	3.99 bis 52.00 (0.81 Å)
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	58582
Unabhängige Reflexe	9121 $R_{\text{int}} = 0.0827$ $R_{\text{sigma}} = 0.0498$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	9121/125/586
Anpassungsgüte $F^2$	1.039
Endgültige <i>R</i> Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0895$ $wR_2 = 0.2421$
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.1026$ $wR_2 = 0.2579$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.99/-0.66

**Verbindung 10(OTf)<sub>6</sub>**

CCDC-Nr.	2095964
Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>96</sub> B <sub>6</sub> F <sub>18</sub> N <sub>30</sub> O <sub>18</sub> S <sub>6</sub>
Molmasse [g/mol]	2413.08
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	33.847(2)
<i>b</i> [Å]	22.9692(19)
<i>c</i> [Å]	32.958(4)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	112.015(2)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	23755(4)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	8
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.368
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.215
<i>F</i> (000)	10077
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.907×0.436×0.371
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Block
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	3.79 bis 52.00 (0.81 Å)
Indexbereich	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41 -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28 -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Gemessene Reflexe	551045
Unabhängige Reflexe	23346 $R_{\text{int}} = 0.0837$ $R_{\text{sigma}} = 0.0243$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %
Daten / Restriktionen / Parameter	23346/2261/1784
Anpassungsgüte $F^2$	1.022
Endgültige <i>R</i> Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0858$ $wR_2 = 0.2444$
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.1045$ $wR_2 = 0.2680$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.79/-0.81



**Verbindung 11(Br)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>14</sub>
Molmasse [g/mol]	1147.92
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	11.4411(4)
<i>b</i> [Å]	11.9396(4)
<i>c</i> [Å]	22.0095(8)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	102.794(2)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2931.90(18)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.486
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.766
<i>F</i> (000)	1340
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.391×0.268×0.205
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Block
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ =1.54178 Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	8.24 bis 144.66 (0.81 Å)
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	106865
Unabhängige Reflexe	5795 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0428 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0136
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Daten / Restriktionen / Parameter	5795/0/363
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.055
Endgültige <i>R</i> Indexes [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0479 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1400
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0500 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1419
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.65/-0.82

**Verbindung 12(Br)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	2220558
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>58</sub> B <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>14</sub>
Molmasse [g/mol]	1097.86
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I2/a</i> (15)
<i>a</i> [Å]	11.9672(7)
<i>b</i> [Å]	20.2357(15)
<i>c</i> [Å]	26.1048(15)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	97.436(4)
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6268.5(7)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.163
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.603
<i>F</i> (000)	2224
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.793×0.396×0.275
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Block
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	3.98 bis 55.04 (0.77 Å)
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
Gemessene Reflexe	153166
Unabhängige Reflexe	7196 $R_{\text{int}} = 0.0705$ $R_{\text{sigma}} = 0.0316$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %
Daten / Restriktionen / Parameter	7196/6/308
Anpassungsgüte $F^2$	1.101
Endgültige <i>R</i> Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0709$ $wR_2 = 0.1759$
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.0740$ $wR_2 = 0.1778$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.01/-0.74

**Verbindung 13(OTf)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	2266574
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1086.78
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	19.133(2)
<i>b</i> [Å]	13.2154(12)
<i>c</i> [Å]	20.794(2)
α [°]	90
β [°]	107.304(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5019.8(9)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.438
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.189
<i>F</i> (000)	2264
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.185×0.159×0.117
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ=0.71073 Å)
2θ-Bereich [°]	3.70 bis 53.00 (0.80 Å)
Indexbereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	222127
Unabhängige Reflexe	10397 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0923 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0304
Vollständigkeit θ = 25.242°	100.0%
Daten / Restriktionen / Parameter	10397/38/694
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025
Endgültige <i>R</i> Indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0505 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1282
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0666 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1426
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.63/-0.50

**Verbindung 15(OTf)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	2266577
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1155.67
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)
$a$ [Å]	10.8413(10)
$b$ [Å]	13.6495(12)
$c$ [Å]	22.365(2)
$\alpha$ [°]	106.470(3)
$\beta$ [°]	91.101(4)
$\gamma$ [°]	111.957(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2914.2(5)
Formeleinheit pro Zelle ( $Z$ )	2
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.477
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.411
$F(000)$	1335
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.268×0.168×0.128
Kristallfarbe	blassgelb
Kristallform	Block
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	4.09 bis 52.00 (0.81 Å)
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -16 ≤ k ≤ 16 -27 ≤ l ≤ 27
Gemessene Reflexe	131321
Unabhängige Reflexe	11442 $R_{\text{int}} = 0.0782$ $R_{\text{sigma}} = 0.0352$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	99.8%
Daten / Restriktionen / Parameter	11442/204/838
Anpassungsgüte $F^2$	1.078
Endgültige $R$ Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0715$ $wR_2 = 0.1875$
Endgültige $R$ Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.0872$ $wR_2 = 0.1975$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.05/-0.71

**Verbindung 16(OTf)<sub>2</sub>**

CCDC-Nr.	2266576
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	1244.58
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (2)
$a$ [Å]	10.8454(13)
$b$ [Å]	13.7843(17)
$c$ [Å]	22.418(2)
$\alpha$ [°]	106.078(4)
$\beta$ [°]	91.051(4)
$\gamma$ [°]	112.551(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2944.7(6)
Formeleinheit pro Zelle ( $Z$ )	4
Berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.475
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.589
$F(000)$	1331
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.268×0.168×0.128
Kristallfarbe	hellgelb
Kristallform	Plättchen
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ Å)
2 $\theta$ -Bereich [°]	4.11 bis 55.51 (0.76 Å)
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 17 -29 ≤ l ≤ 29
Gemessene Reflexe	172849
Unabhängige Reflexe	13662 $R_{\text{int}} = 0.0701$ $R_{\text{sigma}} = 0.0290$
Vollständigkeit $\theta = 25.242^\circ$	99.9%
Daten / Restriktionen / Parameter	13662/206/817
Anpassungsgüte $F^2$	1.053
Endgültige $R$ Indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0620$ $wR_2 = 0.1689$
Endgültige $R$ Indexes (alle Daten)	$R_1 = 0.0740$ $wR_2 = 0.1777$
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.79/-1.15

**Verbindungen 18(OTf)<sub>2</sub> und 19(OTf)<sub>2</sub> (Cokristalle)**

CCDC-Nr.	2266575
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S/ C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> BrF <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse [g/mol]	851.20/920.36
Messtemperatur [K]	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)
<i>a</i> [Å]	9.849(3)
<i>b</i> [Å]	18.779(6)
<i>c</i> [Å]	20.245(7)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3744(2)
Formeleinheit pro Zelle ( <i>Z</i> )	4
Berechnete Dichte ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.584
Absorptionskoeffizient μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.689
<i>F</i> (000)	1819
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.454×0.318×0.298
Kristallfarbe	farblos
Kristallform	Block
Strahlung	MoK <sub>α</sub> (λ=0.71073 Å)
2θ-Bereich [°]	4.02 bis 53.00 (0.80 Å)
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	170400
Unabhängige Reflexe	7759 <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1160 <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0552
Vollständigkeit θ = 25.242°	100.0%
Daten / Restriktionen / Parameter	7759/224/588
Anpassungsgüte <i>F</i> <sup>2</sup>	1.162
Endgültige <i>R</i> Indexes [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0856 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2038
Endgültige <i>R</i> Indexes (alle Daten)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0865 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.2043
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.68/-0.87



## Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meines Studiums und der Promotion unterstützt und begleitet haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Dr. *Hans-Jörg Himmel*, der mir die Möglichkeit gegeben hat, an einem Forschungsthema zu arbeiten, das mich über die letzten Jahre so sehr begeistert hat. Ich möchte mich für viele konstruktive Gespräche, Ratschläge und Anregungen bedanken, aber auch für eine tolle Lehre während des Studiums.

Bei Prof. Dr. *Lutz Greb* möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Instituts in den Analytiklaboren und Werkstätten, die durch ihre sorgsame Arbeit uns Doktoranden unsere Arbeit erst ermöglichen.

Ich danke *Elisabeth Kaifer* für ihre Hilfsbereitschaft, die den Laboralltag erleichtert. Das Betreuen des Praktikums hat mir immer viel Spaß gemacht, woran du einen großen Beitrag geleistet hast.

*Karin* und *Silke* möchte ich für ihre Hilfe bei allen Irrwegen der Unibürokratie danken, vor allem aber für eure vielen aufmunternden Worte.

Mein Dank gilt auch allen Praktikanten und Bacheloranten für ihren Beitrag an dieser Arbeit: *Julius Schwieger, Jonas Hehn, Sebastian Häussermann, Sebastian Cremer, Johannes Zeh, Moritz Jansen, Frano Pranjkovic* und *David Bučak Gasser*. Ihr habt alle (jeder auf seine eigene Art und Weise) frischen Wind ins Labor gebracht.

Ein riesiger Dank gilt dem ganzen Arbeitskreis Himmel, inklusive AK Greb, für eine tolle Arbeitsatmosphäre und viele lustige Abende, Feiern, AK-Ausflüge und Mittagspausen. Im Sommer muss mehr gegrillt werden. *Ute, Petra, Simone* und *Thomas*, ihr seid das Herz des AK Himmel. Ohne euch wäre die Zeit hier nur halb so schön. *Olaf* danke ich für seine gesellige Art und die mitunter fruchtbaren Ratschläge zu IT und allem, was damit zusammenhängt. Danke an alle Korrekturleser und alle die mich während des Schreibens durch Süßigkeiten, Obst und anderen Kram bei Laune gehalten haben. *Max* danke ich für unsere lustigen Gespräche. Du hast



die Mittagspause echt aufgewertet. *Markus* möchte ich danken für seine Herzlichkeit. Besser als mit dir kann man sich seinen Start in die Promotion nicht wünschen. *Sebastian* danke ich für seinen trockenen Humor, der mich stets zum Lachen gebracht hat.

*Lucas*, ich möchte dir danken, für deine verrückte Art. Deine geistig moralischen Mechanismen sind mysteriös und komplex. Mit dir ist jedes Borchemikertreffen ein Abenteuer. Dank dir freue ich mich auf den ESC und die SWR1-Hitparade.

*Johanna*, ich danke dir für deine fürsorgliche Art, gutes Essen und viele Partys mit Spielen und Schnaps. Besonders beeindruckend finde ich auch, dass du nach Kassenschluss ins Schwimmbad kommst. Bleib so wie du bist und behalte deine Freude am Wasser.

*Lena*, dir danke ich, dass du immer da warst, wenn man dich gebraucht hat. Man kann sich immer auf dich verlassen. Deine positive Sicht auf die Dinge ist etwas, das man sich in vielen Momenten des Lebens bei dir abgucken sollte.

Besonders möchte ich mich bei *Daniel* bedanken, mit dem ich während meiner Zeit im AK Himmel von Anfang bis Ende das Labor teilen durfte. Wir konnten immer über alle möglichen Themen reden, über Domian lachen oder einfach Musik hören, die sonst wohl niemand sonst gemocht hätte. Daher danke ich dir für deine lockere Art, deinen Musikgeschmack, deine Tipps und Ratschläge und all unsere Gespräche. Besser hätte ich meine Zeit im Labor nicht verbringen können.

Ganz besonders möchte ich auch meiner Familie danken, meinen Eltern und meinem Bruder, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt haben. Ohne euch wäre das nicht möglich gewesen. Ich kann mich immer auf euch verlassen.

Allen meinen Freunden *Robert, Robin, Manuel, Bende, Moritz, Patrick, Kathi* und allen, die dazugehören, möchte ich danken, dass ich immer abschalten konnte, wenn ich bei euch war und alle Sorgen mal vergessen konnte.

*Lea*, ich danke dir, dass du mir Mut gibst durch all die kleinen Momente in unserem Alltag. Du machst das Leben zu einem Abenteuer und mit dir erlebe ich sie am liebsten.





# Eidesstattliche Versicherung

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg.

- I. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Chemie elektronenreicher Diboran-Kationen mit Pyridin Substituenten: Von Makrozyklen zu metallomimetischer Chemie“ 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 die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

---

Datum, Ort

---

Unterschrift