

## Dibortetraiodid ( $B_2I_4$ ) ist im Festkörper ein Polymer aus $sp^3$ -hybridisiertem Bor

Jonas H. Muessig, Polina Lisinetskaya, Rian D. Dewhurst, Rüdiger Bertermann, Melanie Thaler, Roland Mitrić\* und Holger Braunschweig\*

**Abstract:** Anhand der ersten Festkörperstrukturen von Dibortetraiodid ( $B_2I_4$ ) wird gezeigt, dass dieses nicht, wie lange angenommen, analog zu den leichteren Dibortetrahalogeniden  $B_2F_4$ ,  $B_2Cl_4$  und  $B_2Br_4$  in allen Aggregatzuständen in Form diskreter Moleküle mit planaren, dreifach koordinierten Boratomen vorliegt. Röntgenstrukturanalysen, Festkörper-NMR- und IR-Messungen zeigen, dass  $B_2I_4$  im Festkörper in zwei polymeren Konformeren vorkommt, die tetraedrisch koordinierte Boratome enthalten. Anhand von DFT-Rechnungen werden die IR-Spektren in Lösung und im Festkörper simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen.


Seit der erfolgreichen Isolierung von  $B_2Cl_4$  1925 durch Stock<sup>[1]</sup> ist die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Dibortetrahalogenide ( $B_2X_4$ ; X = F, Cl, Br, I) in den verschiedenen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) für präparativ arbeitende Chemiker von fundamentalem Interesse.<sup>[2,3]</sup> Dank leistungsfähigerer quantenchemischer Methoden erlebte die Strukturaufklärung dieser Verbindungsklasse durch theoretische Gruppen um die Jahrtausendwende eine Renaissance.<sup>[4]</sup> Obwohl Diboran(4)-Spezies als Reagenzien aus der organischen Synthese nicht wegzudenken sind,<sup>[5]</sup> sind experimentelle Studien zu Dibortetrahalogeniden immer noch selten, was vermutlich dem erschwerten experimentellen Zugang und/oder der Instabilität der Verbindungen geschuldet ist.


Die strukturellen Eigenschaften der Lewis-sauren Verbindungen der Gruppe 13 werden häufig durch das am Gruppe-13-Element selbst befindliche, leere p-Orbital bestimmt, welches durch unterschiedliche Mechanismen stabilisiert werden kann. Wechselwirkungen zwischen dem leeren p-Orbital der Gruppe-13-, „ane“ ( $EX_3$ ; E = Gruppe-13-Element) und räumlich nahen, nichtbindenden Elektronenpaaren bilden die Grundlage einer Reihe polymerer Spezies<sup>[6]</sup> und treten insbesondere bei den höheren Homologen der Borane (z. B.  $AlBr_3$  und  $AlI_3$ ) auf. Solche verbrückenden Halogenwechselwirkungen werden im Falle der Halogenborane (z. B.  $BX_3$  und  $B_2X_4$ ; X = F, Cl, Br)<sup>[7]</sup> bei hohen Drücken beobachtet,<sup>[8]</sup> spielen ansonsten allerdings eher eine untergeordnete Rolle. Die Wechselwirkungen, die den höchsten Einfluss auf die Konformation der Dibortetrahalogenide ausüben, sind Hyperkonjugation und  $\pi$ -Donierung der Halogensubstituenten. Im Falle von  $B_2F_4$  wurde für den Übergang zwischen planarer ( $D_{2h}$ ) und rechtwinkliger ( $D_{2d}$ ) Geometrie eine sehr geringe Rotationsbarriere gefunden,<sup>[4]</sup> dennoch belegen Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimente sowie Raman- und IR-spektroskopische Befunde, dass  $B_2F_4$  in allen Phasen die planare ( $D_{2h}$ ) Geometrie annimmt (Abbildung 1).<sup>[2a,4c,9]</sup>

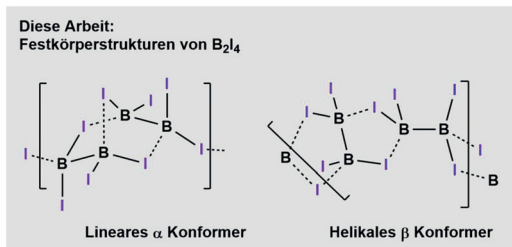
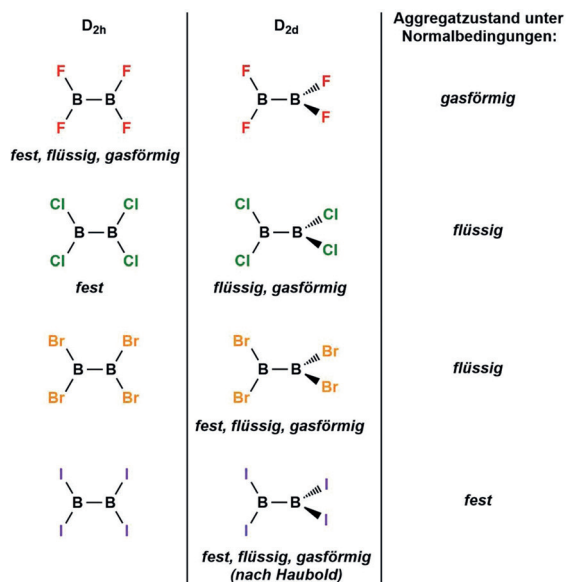
$B_2Cl_4$  weist im gasförmigen und flüssigen Zustand<sup>[2c,e,9d,10]</sup> die rechtwinkliger ( $D_{2d}$ ), im festen Zustand die planare ( $D_{2h}$ ) Geometrie auf.<sup>[2b,9d,10,11]</sup> Die Erhöhung von sowohl Molekulargewicht als auch sterischem Anspruch bedingt für  $B_2Br_4$  die rechtwinkliger ( $D_{2d}$ ) Anordnung in allen Aggregatzuständen.<sup>[2f,i]</sup> Das schwerste Dibortetrahalogenid,  $B_2I_4$ , ist wahrscheinlich das bisher am wenigsten verstandene Mitglied dieser allgemein eher schlecht untersuchten Verbindungsklasse. Haubold sagte auf Grundlage von Festkörper-IR-Spektren von Nujol-Verreibungen und unter der Annahme einer strukturellen Verwandtschaft zu  $B_2Br_4$  für  $B_2I_4$  eine rechtwinkliger Anordnung in allen Phasen voraus (Abbildung 1).<sup>[12]</sup> Hierbei sei angemerkt, dass die IR-Spektren ebenfalls Spuren von Bortriiodid und anderen Zersetzungsprodukten enthielten, welche im Zuge des Verreibungsprozesses entstanden sein könnten. Abgesehen hiervon ist nach unserem Wissen für  $B_2I_4$  lediglich die  $^{11}B$ -NMR-Resonanz in Lösung bekannt ( $\delta = 70$  ppm).<sup>[12,13]</sup>

Das Interesse an der Reaktivität von Dibortetrahalogeniden entstammte in den letzten Jahren fast ausschließlich dieser Gruppe und der um Kinjo, wobei  $B_2Br_4$  einerseits als Baustein zur Konstruktion von Molekülen mit Bor-Bor-Mehrfachbindungen wie Diborenen und Diborinen,<sup>[3,14]</sup> aber auch als Vorstufe für Bis(boratabenzol)-Liganden diente.<sup>[15]</sup> Seitdem erweiterten wir unsere Studien zu Dibortetrahalogeniden mit der Entwicklung einfacher, nasschemischer Me-

[\*] Dr. J. H. Muessig, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. R. Bertermann, M. Thaler, Prof. Dr. H. Braunschweig  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 und  
 Institut für Nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor  
 Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de  
 Dr. P. Lisinetskaya, Prof. Dr. R. Mitrić  
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
 Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 E-Mail: roland.mitric@uni-wuerzburg.de

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201913590> zu finden.

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



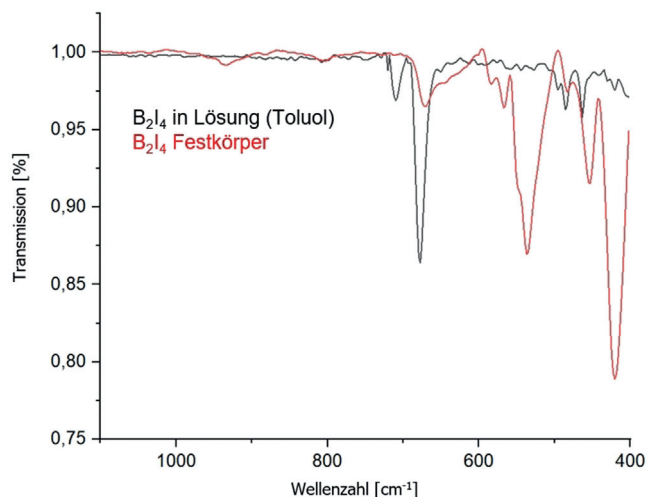
**Abbildung 1.** Geometrien der Dibortetrahalogenide in ihren physikalischen Aggregatzuständen (oben) und die hier vorgestellten Polymerstrukturen von  $B_2I_4$  im Festkörper (unten). Anmerkung: Zur Kennzeichnung der einzelnen  $B_2I_4$ -Einheiten sind einige B-I-Bindungen gestrichelt dargestellt. Diese sind jedoch nicht als schwächere Wechselwirkungen oder längere Bindungen anzusehen.

thoden zur Darstellung der übrigen  $B_2X_4$ -Spezies ( $X = F, Cl, I$ ) ausgehend von  $B_2Br_4$ .<sup>[13]</sup> Unsere anschließenden Untersuchungen bezüglich der Reaktivität von  $B_2I_4$  offenbarten deutliche Unterschiede zwischen diesem hochreaktiven Molekül und den leichteren Dibortetrahalogeniden, was einerseits durch die Reaktivität gegenüber niedervalenten Metallkomplexen ersichtlich ist,<sup>[16]</sup> andererseits kann  $B_2I_4$  (wie auch  $B_2Br_4$ ) zwar als Vorstufe für die Synthese von Dihalogendiboranen eingesetzt werden, die Produkte unterscheiden sich allerdings drastisch von den entsprechenden Bromderivaten.<sup>[17]</sup> Weiterhin wurde seither die Quaternisierung der Boratome in  $B_2I_4$  mittels zweifacher Addition von Lewis-Basen (unter Bildung von Addukten der Form  $B_2I_4L_2$ )<sup>[18]</sup> beziehungsweise von Halogenidanionen (unter Bildung des Dianions  $[B_2I_6]^{2-}$ ) erreicht.<sup>[19]</sup>

Trotz des synthetischen Potentials, das von  $B_2I_4$  in den Bereichen der Hauptgruppen-, Übergangsmetall-, sowie organischen Chemie und den Materialwissenschaften zu erwarten wäre, sind bisher so gut wie keine experimentellen Daten zur Struktur, geschweige denn tatsächliche Festkörperstrukturen bekannt. Wir berichten an dieser Stelle von zwei Festkörperstrukturen von  $B_2I_4$ , welches somit in kristalliner Form über (mindestens) zwei Konformere verfügt, die aufgrund intermolekularer B-I-Wechselwirkungen als Poly-

mere beschrieben werden können. Diese polymeren Strukturen unterscheiden sich grundlegend von denen der leichteren Dibortetrahalogenide, welche im Festkörper als diskrete Moleküle mit planaren,  $sp^2$ -hybridisierten Borzentren vorliegen. Diese Befunde werden durch IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie quantenchemische Untersuchungen gestützt.

Die Umsetzung von  $B_2Br_4$  oder  $B_2Cl_4$  mit 1.33 Äquiv.  $BI_3$  liefert festes  $B_2I_4$ , welches nach Entfernen von  $BCl_3$ - oder  $BBr_3$ -Nebenprodukten durch Vakuumdestillation isoliert werden kann.<sup>[13]</sup> Nach Sublimation bei  $1 \times 10^{-3}$  mbar und  $45^\circ C$  wird Dibortetraiodid als farblose Kristalle erhalten, die für die unten diskutierten spektroskopische Studien verwendet wurden. Das vor Sublimation erhaltene, amorphe Material zeigt weitgehend identische NMR- und IR-Daten. Das IR-Spektrum von  $B_2I_4$  in Toluol-Lösung stimmt mit dem von Haubold überein, was somit auf eine rechtwinklige  $D_{2d}$ -Konformation hindeutet (Abbildung 2). Das IR-Spektrum des aus Toluol bei  $-30^\circ C$  erhaltenen, kristallinen Feststoffes zeigt hingegen weder die erwarteten Banden für das  $D_{2d}$ - noch die des  $D_{2h}$ -Konformers des Moleküls (siehe unten), was auf die Existenz eines weiteren Strukturmotivs hinweist.

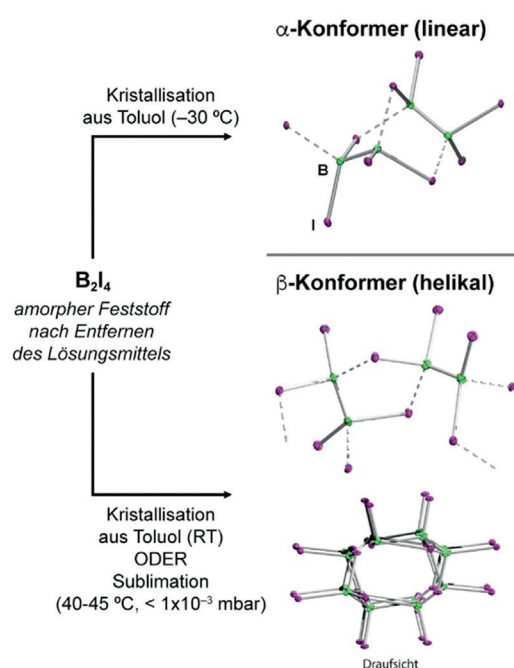


**Abbildung 2.** IR-Spektren von  $B_2I_4$  in Lösung und im Festkörper.

Um einen besseren Einblick in die Struktur von  $B_2I_4$  im Festkörper zu erhalten, wurden  $^{11}B$ -RSHE/MAS-NMR-Spektren des amorphen und kristallinen Materials aufgenommen (RSHE = Rotor-synchronisiertes Hahn-Echo, MAS = magic angle spinning). In beiden Spektren wird eine breite Resonanz bei  $\delta = -16$  ppm (Halbwertsbreite: 2940 Hz) detektiert, was im Vergleich zu der im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum in Lösung gefundenen Resonanz ( $\delta = 70$  ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben ist und darauf hindeutet, dass die Borzentren der Verbindung in festem Zustand quaternisiert vorliegen. Diese Vermutung wird durch einen Vergleich der chemischen Verschiebung mit  $^{11}B$ -NMR-Resonanzen gelöster Lewis-Basen-Addukte  $[B_2I_4(SMe_2)_2]$  ( $\delta = -20$  ppm),<sup>[11]</sup>  $[B_2I_4(PMe_3)_2]$  ( $\delta = -27$  ppm)<sup>[15]</sup> und  $[B_2I_4(PCy_3)_2]$  ( $\delta = -27$  ppm)<sup>[15]</sup> gestützt. Einige weitere im  $^{11}B$ -RSHE/MAS-NMR-Spektrum detektierte scharfe Signale können flüssigem

$B_2I_4$  ( $\delta = 70$  ppm), flüssigem  $BI_3$  ( $\delta = -5$  ppm) und weiteren flüssigen Zersetzungsprodukten ( $\delta = 56$  und  $19$  ppm) zugeordnet werden (siehe Hintergrundinformationen). Die beobachtete Mischung kann mit dem Druck erklärt werden, der durch partielles Schmelzen in der Probe unter MAS-Bedingungen bei  $15$  kHz auftritt und vermutlich eine weitere Zersetzung von  $B_2I_4$  bedingt. Die Durchführung der Messungen bei niedrigeren Drehzahlen ( $7$ – $11$  kHz) ermöglichte eine Verringerung dieser Zersetzung, allerdings konnten das Schmelzen der Probe und die Bildung der Zersetzungsprodukte nicht vollständig verhindert werden.

Röntgenstrukturanalysen drei unabhängiger Proben lieferten schließlich den eindeutigen Beweis für die nicht-planare Umgebung der Boratome in  $B_2I_4$ . Einkristalle, die durch Lagerung gesättigter Toluol-Lösungen bei  $-30^\circ C$  erhalten wurden, zeigten die erste Kristallform der Verbindung ( $\alpha$ -Konformer; Abbildung 3, oben), während durch Kristallisa-



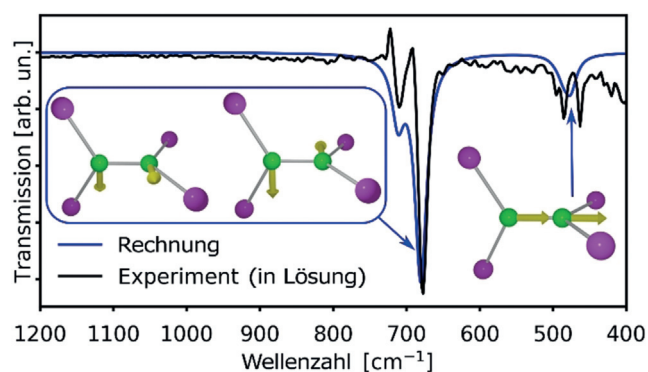
**Abbildung 3.** Lineare ( $\alpha$ ) und helikale ( $\beta$ ) Isomere von  $B_2I_4$  im Festkörper. Zur Kennzeichnung der einzelnen  $B_2I_4$ -Einheiten sind einige B-I-Bindungen gestrichelt dargestellt. Diese sind jedoch nicht als schwächere Wechselwirkungen oder längere Bindungen anzusehen.

tion bei Raumtemperatur oder durch Sublimation ( $40$ – $45^\circ C$ ,  $< 1 \times 10^{-3}$  mbar) ein zweites Isomer ( $\beta$ -Konformer; Abbildung 3, unten) identifiziert werden konnte. In beiden Isomeren sind die  $B_2I_4$ -Einheiten über verbrückende Iodide verbunden, wobei die intrinsische Symmetrie annähernd identische B-I-Abstände der verbrückenden Iodide zur Folge hat, wodurch sich 1D-polymere Strukturen ergeben. Im  $\alpha$ -Konformer werden über drei verbrückende Iodide dimere  $B_2I_4$ -Einheiten und somit eine zu Norbornan ähnliche [2.2.1]-bicyclische Struktur aus zwei fünfgliedrigen  $B_3I_2$ -Ringen gebildet. Jedes Dimer ist über zwei zusätzliche B-I-Bindungen linear mit zwei weiteren Dimeren verknüpft. Das  $\beta$ -Konformer besteht ebenfalls aus  $B_2I_4$ -Dimeren. In jedem einzelnen

Dimer sind zwei  $B_2I_4$ -Einheiten über zwei kantenverknüpfte, monocyclische  $B_3I_2$ -Ringe verbunden, was in einer eckenverknüpften [3.3.0]-bicyclischen Struktur resultiert. Auf supramolekularer Ebene ist der Aufbau des  $\alpha$ -Konformers als annähernd linear, der des  $\beta$ -Konformers als helikal, mit einer Ganghöhe von ca.  $10.7 \text{ \AA}$ , zu beschreiben.

Die B-B-Bindungsabstände der beiden Konformere  $B_2I_4$  im Festkörper sind annähernd identisch ( $\alpha$ -Konformer:  $1.695(6) \text{ \AA}$ ;  $\beta$ -Konformer:  $1.68(2) \text{ \AA}$ ), obwohl der hohe experimentelle Fehler im letzteren Fall eine genauere Betrachtung verhindert. Wie erwartet sind die B-I-Abstände, die einen Beitrag verbrückender Iodide enthalten, deutlich länger ( $2.301(4)$ – $2.336(4) \text{ \AA}$ ) als die der terminalen Iodide ( $\alpha$ -Konformer:  $2.184(4)$ – $2.193(4) \text{ \AA}$ ;  $\beta$ -Konformer:  $2.189(9)$ – $2.180(9) \text{ \AA}$ ).

Um einen Zusammenhang zwischen den strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von  $B_2I_4$  in Lösung sowie seiner beiden Konformationen im Festkörper herzustellen, wurden theoretische Studien angestellt. Zunächst bestätigte eine Geometrieoptimierung, dass molekulares  $B_2I_4$  in Toluol-Lösung am energetischen Minimum  $D_{2d}$ -Symmetrie aufweist. Außerdem steht das berechnete IR-Spektrum eines isolierten  $B_2I_4$ -Moleküls mit  $D_{2d}$ -Symmetrie in hervorragender Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen IR-Spektrum in Lösung (Abbildung 4) und bestätigt, unter Be-

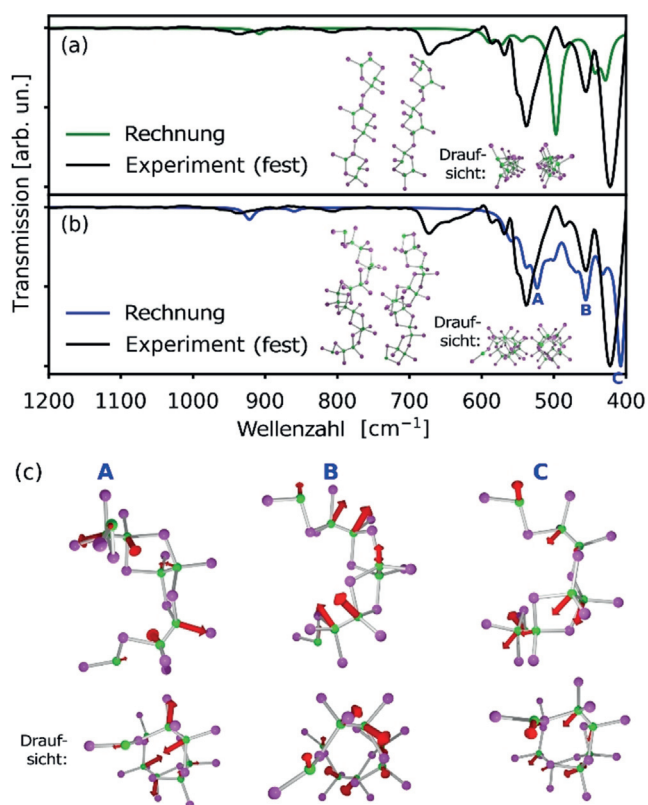


**Abbildung 4.** Vergleich zwischen experimentellem IR-Spektrum von  $B_2I_4$  in Lösung (Toluol) und simuliertem IR-Spektrum isolierter  $B_2I_4$ -Moleküle ( $D_{2d}$ -Symmetrie). Der Einschub zeigt die Schwingungsmoden höchster Intensität.

rücksichtigung der durch Haubold vorgenommenen Zuordnung der Schwingungen,<sup>[10]</sup> die  $D_{2d}$ -symmetrische Geometrie von  $B_2I_4$  in Lösung. Das theoretisch ermittelte IR-Spektrum repräsentiert eine gewichtete Summe einer Reihe von Schwingungsspektren von  $B_2I_4$ -Spezies verschiedener Isotopenverteilungen, entsprechend einer relativen Häufigkeit der  $^{10}B$ - und  $^{11}B$ -Isotope von  $20:80\%$  (für individuelle Spektren der Isotopomere, siehe Hintergrundinformation).

Weiterhin wurden die Schwingungsspektren beider Festkörperstrukturen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Konformere) simuliert. Die erhaltenen Spektren der beiden Kristallstrukturen verfügen über charakteristische Merkmale, wie in Abbildung 5 a (grüne Linie) und b (blaue Linie) gezeigt. Die drei intensivsten Schwingungsmoden der helikalen  $\beta$ -Struktur sind der Deformation (A), Rotation (B) und Translation (C) des Borgerüsts





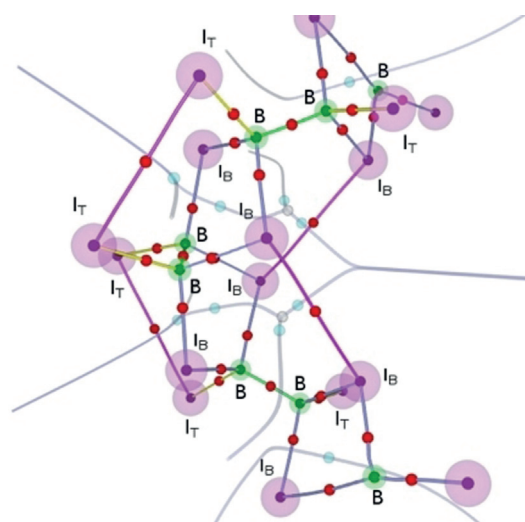
**Abbildung 5.** a), b) Vergleich zwischen experimentellen (Festkörper-)Spektrern von  $B_2I_4$  und simulierten IR-Spektrern des linearen (a) und helikalen (b) Konformers von  $B_2I_4$ . c) Darstellungen der den Banden A, B und C [siehe b)] entsprechenden Schwingungsmoden als Auslenkungsvektoren.

zuzuordnen (vergleiche Abbildung 5c sowie Filmdateien A, B und C in den Hintergrundinformationen). Das experimentelle Festkörper-IR-Spektrum von  $B_2I_4$  (Abbildung 5a,b, schwarze Linie) zeigt nur geringfügige Übereinstimmung mit dem berechneten IR-Spektrum des  $\alpha$ -Konformers (Abbildung 5a), aber sehr gute Übereinstimmung mit dem des  $\beta$ -Konformers (Abbildung 5b). Obwohl die Kristalle, die IR-spektroskopisch untersucht wurden, bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Toluol erhalten wurden und folglich dem  $\alpha$ -Konformer entsprechen sollten, erfolgt im Zuge der Herstellung des zur Messung verwendeten Presslings vermutlich eine Umordnung zum  $\beta$ -Konformer. Diese Vermutung steht mit der Druckempfindlichkeit von  $B_2I_4$  im Einklang, die bereits während der Festkörper-MAS-NMR-Messungen durch die schnelle Rotation der Probe beobachtet wurde. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das amorphe Material, welches durch Trocknen im Hochvakuum erhalten wird (Abbildung 3), ein weitgehend identisches Festkörper-IR-Spektrum liefert. Die Schwingungsbande moderater Intensität bei ca.  $670\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls bei Lösungen der Verbindung beobachtet wird, im simulierten IR-Spektrum allerdings fehlt, kann mit der Präsenz geringer Mengen an molekularem  $B_2I_4$  in  $D_{2d}$ -Symmetrie erklärt werden.

Obwohl keine stichhaltige Erklärung für die Unterschiede der Festkörperstrukturen von  $B_2I_4$  und seinen leichteren Homologen auf der Hand liegt, ist die verbrückende Position der Iodide dennoch intuitiv nachvollziehbar, wenn die Ei-

genschaften der entsprechenden Monobortrihalogenide  $BX_3$  ( $X = \text{F-I}$ ) berücksichtigt werden. Obwohl die Zunahme der Lewis-Aciditäten der  $BX_3$ -Spezies gemäß der Reihe  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$  allgemein akzeptiert ist, sind die Ursachen dieses Trends noch nicht vollständig geklärt.<sup>[20]</sup> Eine theoretische Studie behandelte die formale Addition von zwei Elektronen an  $BX_3$ -Spezies (als modellhaften Extremfall einer Lewis-Base) und kam zu dem Schluss, dass mit der Änderung von F zu I die Zweielektronen-Affinität des Boratoms steigt, während die Energie, die zur Pyramidalisierung benötigt wird, sinkt.<sup>[20c]</sup> Es ist anzunehmen, dass diese beiden Effekte auch in der  $B_2X_4$ -Reihe eine Rolle spielen und somit in der Festkörperstruktur von  $B_2I_4$  die Pyramidalisierung der Borzentren und die Verbrückung der Iodide begünstigen, nicht aber im Falle der leichteren Homologen.

Um die Bindungssituation in den Festkörperstrukturen von  $B_2I_4(\alpha)$  und  $B_2I_4(\beta)$  genauer zu betrachten, wurde eine Analyse gemäß der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM) durchgeführt.<sup>[21]</sup> Die QTAIM-Darstellung der helikalen  $\beta$ -Struktur ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt. Die Elektronendichte-Parameter an den bindungskritischen Punkten (BCPs), sowie die Bindungsanalyse der linearen  $\alpha$ -Struktur sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Aus den Betrachtungen geht hervor, dass die Bindungsstärke der verbrückenden Iodide ( $\text{B-I}_B$ , blaue Linien in Abbildung 6) in beiden Festkörperstrukturen ca. 80% der terminalen  $\text{B-I}$ -Bindungsstärke ( $\text{B-I}_T$ , gelbe Linien) beträgt, womit sie in Bezug auf den Zerfall stabil sind. Laut einer theoretischen Studie<sup>[22]</sup> steigt die Bindungsstärke verbrückender Halogenbindungen im Vergleich zu terminalen von F nach I an, was die Halogenbrücken für  $B_2I_4$  begünstigt, nicht aber für die leichteren Homologen. Unsere QTAIM-Analysen offenbaren außerdem in beiden Kristallformen die Existenz von BCPs zwischen den Iodiden der  $[B_2I_4]_n$ -Stränge, was auf schwache  $\text{I}\cdots\text{I}$ -Wechselwirkungen aufgrund von di-



**Abbildung 6.** Ergebnisse der QTAIM-Analyse der Festkörperstruktur von  $B_2I_4(\beta)$ . Teildurchlässige Kugelflächen kennzeichnen Boratome (B), terminale Iodide ( $I_T$ ) und verbrückende Iodide ( $I_B$ ). Die folgenden kritischen Punkte der Elektronendichte sind abgebildet: Attraktoren (schwarz), bindungskritische Punkte (rot), ringkritische Punkte (hellblau) und lokale Minima (grau).

persiven Kräften hindeutet (magentafarbene Linien in Abbildung 6). Diese berechneten I···I-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strängen stellen einen weiteren Faktor dar, der zur Stabilisierung einer polymeren Struktur beiträgt, die für die leichteren Homologen B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br) nicht realisierbar wäre.

In dieser Arbeit dient eine Kombination von IR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen zur Aufklärung der Struktur von B<sub>2</sub>I<sub>4</sub> in Lösung und zum Beweis der polymeren Struktur im Festkörper. Zwei polymere Kristallformen konnten identifiziert werden, von denen eine ein helikales Strukturmotiv aufweist. Anhand quantenchemischer Simulation der IR-Spektren der beiden Strukturen im Festkörper wurde gezeigt, dass die experimentellen IR-Spektren demjenigen Konformer zuzuordnen sind, das bei höherer Temperatur eingenommen wird. Die enorme Diskrepanz zwischen den Festkörperstrukturen von B<sub>2</sub>I<sub>4</sub> und denen der leichteren Homologen B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (X = F–Br) unterstreicht die fundamentalen Unterschiede, die bereits aus den wenigen verfügbaren Reaktivitätsstudien hervorgehen<sup>[16–19]</sup> und liefert einen Vorgeschmack auf die Überraschungen, die die Chemie der Dibortetrahalogenide noch bereithält.

### Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung. P.L. und R.M. danken außerdem dem europäischen Forschungsrat für finanzielle Unterstützung im Rahmen des ERC Consolidator Grant DYNAMO (Grant No. 646737).

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Bor · Diboran · DFT-Rechnungen · Festkörperstrukturen · Halogene

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5531–5535  
*Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5574–5579

- [1] A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 643–657.  
[2] a) L. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 54–55; b) M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 196–199; c) D. E. Mann, L. Fano, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1665–1670; d) K. Hedberg, R. R. Ryan, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2214–2215; e) R. R. Ryan, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4986–4995; f) J. D. Odom, J. E. Saunders, J. R. Durig, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1643–1651; g) J. R. Durig, J. W. Thompson, J. D. Witt, J. D. Odom, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5339–5343; h) D. D. Danielson, J. V. Patton, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6484–6487; i) D. D. Danielson, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3199–3203.  
[3] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; b) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120.  
[4] a) Y. Mo, Z. Lin, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1046–1051; b) A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1803–1809; c) Z. H. Li, K.-N. Fan, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6659–6664.  
[5] a) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607; b) E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.  
[6] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078; b) F. Cheng, F. Jäkle, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2122–2132; c) E. Sheepwash, N. Luisier, M. R. Krause, S. Noé, S. Kubik, K. Severin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7808–7810; d) A. M. Priegert, B. W. Rawe, S. C. Serin, D. P. Gates, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 922–953; e) H. Helten, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 919–935.  
[7] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co. Berlin, New York, **2007**.  
[8] a) N. Hamaya, M. Ishizuka, S. Onoda, J. Guishan, A. Ohmura, K. Shimizu, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 094506; b) S. Patchkovskii, D. D. Klug, Y. Yao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10472–10475.  
[9] a) I. V. Kochikov, Y. I. Tarasov, *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 227–238; b) S. Samdal, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1996**, *380*, 43–53; c) N. Lynaugh, D. R. Lloyd, M. F. Guest, M. B. Hall, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 2192–2199; d) L. A. Nimon, K. S. Seshadri, R. C. Taylor, D. White, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2416–2427.  
[10] J. R. Durig, J. E. Saunders, J. D. Odom, *J. Chem. Soc.* **1971**, *54*, 5285–5295.  
[11] M. Atoji, W. N. Lipscomb, P. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1176.  
[12] W. Haubold, P. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *507*, 231–234.  
[13] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, A. Deibenberger, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, C. Hörl, J. Mies, J. H. Müssig, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8265–8267.  
[14] See, for example: a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422; b) W. Lu, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5047–5050.  
[15] H. Braunschweig, S. Demeshko, W. C. Ewing, I. Krummenacher, B. B. Macha, J. D. Mattock, F. Meyer, J. Mies, M. Schäfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7708–7711; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7839–7842.  
[16] a) J. H. Müssig, D. Prieschl, A. Deibenberger, R. D. Dewhurst, M. Dietz, J. O. C. Jiménez-Halla, A. Trumpp, S. R. Wang, C. Brunecker, A. Häfner, A. Gärtner, T. Thiess, J. Böhnke, K. Radacki, R. Bertermann, T. B. Marder, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13056–13063; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, J. H. Müssig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 412–416; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 419–423.  
[17] J. H. Müssig, M. Thaler, R. D. Dewhurst, V. Paprocki, J. Seufert, J. D. Mattock, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4405–4409; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4451–4456.  
[18] L. Englert, A. Stoy, M. Arrowsmith, J. H. Müssig, M. Thaler, A. Deibenberger, A. Häfner, J. Böhnke, F. Hupp, J. Seufert, J. Mies, A. Damme, T. Dellermann, K. Hammond, T. Kupfer, K. Radacki, T. Thiess, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8612–8622.  
[19] G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14270–14274; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 14408–14412.  
[20] a) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741–8753; b) G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmaier, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648–6655; c) F. Bessac, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7990–7994; d) I. Crossing, I. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7571–7577;

- e) H. P. A. Mercier, M. D. Moran, G. J. Schrobilgen, R. J. Suontamo, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1563–1578; f) G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 704–707.
- [21] R. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [22] P. Bertocco, C. Bolli, B. A. Correia Bicho, C. Jenne, B. Erken, R. S. Laitinen, H. A. Seeger, T. T. Takaluoma, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3599–3604.

Manuskript erhalten: 24. Oktober 2019

Veränderte Fassung erhalten: 13. Dezember 2019

Akzeptierte Fassung online: 15. Dezember 2019

Endgültige Fassung online: 30. Januar 2020