

The background of the cover features a large, faint watermark of the seal of Julius-Maximilians-Universität Würzburg. The seal is circular and contains a central figure, likely a saint or historical figure, surrounded by Latin text and decorative elements.

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**NHC-STABILISIERTE  
BOR-BOR-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEME  
—  
DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT**

*Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

**Theresa Dellermann**

Würzburg 2017



**NHC-STABILISIERTE  
BOR-BOR-MEHRFACHBINDUNGSSYSTEME  
–  
DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT**

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Theresa Dellermann**

aus

Erlangen

Würzburg 2017





Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: 30.01.2017.

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
3. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel
4. Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Seibel
5. Prüfer: Dr. Andreas Steffen

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 24.03.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



*Meinen Eltern*



„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“

*Galileo Galilei*



Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden im Zeitraum vom Oktober 2013 bis Januar 2017 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.





Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

**“Spying on the Boron–Boron Triple Bond Using Spin-Spin Coupling Measured from <sup>11</sup>B Solid-State NMR Spectroscopy “**

F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Böhnke, S. Ullrich, T. Schäfer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3378–3382.

**“Experimental Assessment of the Strengths of B–B Triple Bonds“**

J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.

**“Reductive Insertion of Elemental Chalcogens into Boron-Boron Multiple Bonds“**

H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275. (Lizenznummer: 3971250690712)

**“Exclusive  $\pi$  Encapsulation of Light Alkali Metal Cations by a Neutral Molecule“**

R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090–13094. (Lizenznummer: 3971250564913)

**“The Synthesis of B<sub>2</sub>(SIDip)<sub>2</sub> and its Reactivity Between the Diboracumulene and Diborynic Extremes“**

J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805. (Lizenznummer: 3971250356818)

**“Highly strained Heterocycles Constructed from Boron-Boron Multiple Bonds and Heavy Chalcogens“**

H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606–5609. (Lizenznummer: 4027010793323)

**“Uncatalyzed Hydrogenation of First-Row Main Group Multiple Bonds“**

M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chemistry-Eur. J.* **2016**, *48*, 17169–17172. (Lizenznummer: 402700147424)

**“Strongly Phosphorescent Transition Metal  $\pi$  Complexes of Boron-Boron Triple Bonds”**,

H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. Mattock, J. Mies, A. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *submitted*.

*Der Nachdruck von Text / Tabellen / Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin beim entsprechenden Verlag.*

## Abkürzungsverzeichnis

Ar	=	Aryl
atm	=	Atmosphäre
BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub>	=	Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat
BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub>	=	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
br	=	breit
Bu	=	Butyl
CAAC	=	(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden
Cp	=	Cyclopentadienyl
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	=	Cyclovoltammetrie
d	=	Dublett
DFT	=	Dichtefunktionaltheorie
Dep	=	2,6-Diethylphenyl
Dipp	=	2,6-Diisopropylphenyl
dq	=	Dublett von Quartett
Dur	=	2,3,5,6-Tetramethylphenyl
DSC	=	Dynamische Differenzkalorimetrie
E	=	Chalkogen
eq.	=	Äquivalente
et al.	=	und andere
Fc	=	Ferrocen
Fp	=	4-Fluorphenyl
HOMO	=	höchstes, besetztes Molekülorbital
LUMO	=	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
<i>i</i>	=	ipso
IDip	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IDip <sup><i>i</i></sup> Pr	=	1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-isopropylimidazol-2-yliden
IDep	=	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden
IMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	=	Infrarot
<sup><i>i</i></sup> Pr	=	Isopropyl
m	=	Multipllett
<i>m</i>	=	meta
Mes	=	2,4,6-Trimethylphenyl
n.a.	=	not available

n.b.	=	nicht bestimmt
NHC	=	N-heterocyclisches Carben
NMR	=	Kernresonanzspektroskopie
L	=	Ligand
<i>o</i>	=	ortho
<i>p</i>	=	para
Ph	=	Phenyl
R	=	Alkyl-Rest
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
sept	=	Septett
SIDip	=	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol
SIDipMes	=	1-(2,6-diisopropylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol
SIDep	=	1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol
SIMes	=	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazole
SOMO	=	Einfach besetztes Molekülorbital
t	=	Triplett
Tol	=	4-Methylphenyl
THF	=	Tetrahydrofuran
TMS	=	Trimethylsilyl
Trip	=	2,4,6-Triisopropylphenyl
UV/Vis	=	Ultraviolettes und sichtbares Licht

# Inhaltsverzeichnis

I Einleitung.....	1
1. Diborane mit Mehrfachbindungscharakter .....	2
2. Neutrale Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme .....	3
3. Eigenschaften und Reaktivitäten von Diborin XXIII .....	7
4. Kinetischer und thermodynamischer Einfluss von Carbenen – Synthese eines Diborakumulens .....	12
II Ergebnisse und Diskussion.....	17
1. Synthese neuer NHC-stabilsierter Bor–Bor-Mehrfachbindungen.....	17
1.1 Reduktion von $B_2Br_4SIDip_2$ (1a) .....	18
1.2 Reduktion von $B_2Br_4SIDep_2$ (2a) .....	25
1.3 Reduktion von $B_2Br_4SIMes_2$ (3a) .....	29
1.4 Reduktion von $B_2Br_4SI(DipMes)_2$ (4a) .....	30
1.5 Reduktion von $B_2Br_4I(Dip^iPr)_2$ (5a) .....	31
1.6 Reduktion von $B_2Br_4IDip^{Cl}_2$ (6a) .....	32
1.7 Reduktion von $B_2Br_4IMes_2$ (XXIX) .....	34
1.8 Reduktion von $B_2Br_4IDep_2$ (XXX) .....	35
2. Reaktivitätsstudien von Diborinen.....	37
2.1 Reaktivität gegenüber CO .....	37
2.1.1 Reaktionen mit CO-Gas .....	37
2.1.2 Reaktionen mit anderen CO-Quellen.....	44
2.2 Reaktivität gegenüber $H_2$ .....	47
2.3 Reaktivität gegenüber Isonitrilen .....	50
2.4 Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren .....	55
2.5 Reaktivität gegenüber Chalkogenverbindungen .....	56
2.5.1 Reaktionen mit elementaren Chalkogenen .....	56
2.5.2 Reaktionen mit Dichalkogenverbindungen .....	65
2.5.3 Reaktionen mit Chalkogen–Wasserstoff-Verbindungen .....	78
2.6 Reaktivität gegenüber Alkalimetallkationen .....	82
2.7 Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Komplexen .....	89
3. Reaktivitätsstudien von Diborenen.....	99
3.1 Oxidation zum Monokation .....	100

3.2	Versuche zur Brom-Substitution.....	102
3.2.1	Versuche zur Halogenabstraktion.....	102
3.2.2	Versuche zur Synthese neuer Diborene durch Substitution .....	103
III	Zusammenfassung.....	107
IV	Summary .....	115
V	Experimenteller Teil.....	123
1.	Allgemeine Ausführungen.....	123
1.1	Arbeitstechniken.....	123
1.2	Analytik .....	123
1.3	Ausgangsverbindungen .....	126
1.4	Synthesen.....	127
1.4.1	Basenaddukte .....	127
1.4.2	NHC-stabilisierte Diborine.....	128
1.4.3	NHC-stabilisierte Diborene.....	130
1.4.4	Reaktivität von Diborinen .....	132
1.4.5	Reaktivität von Diborenen .....	149
VI	Literaturverzeichnis.....	151
VII	Anhang.....	157
1.	Substanzverzeichnis .....	157
2.	Daten zur Kristallstrukturanalyse.....	159

## I Einleitung

Die Fähigkeit stabile, homodinukleare Mehrfachbindungen auszubilden ist ohne den Einfluss von Temperatur, Druck oder sterisch anspruchsvollen Liganden nur wenigen Elementen vorbehalten. Die berühmtesten Vertreter stellen das Distickstoffmolekül und die Kohlenwasserstoffe, namentlich die Alkene und Alkine, dar. Distickstoff ist mit einem Anteil von 78 Vol.-% der Hauptbestandteil unserer Luft, welche damit ca. 99 % des auf der Erde vorkommenden Stickstoffs enthält.<sup>[1]</sup> Aufgrund seiner starken Dreifachbindung, deren Dissoziation große Energiemengen benötigt, gilt es bei normalen Temperaturen als reaktionsträges Gas und wird u.a. als Inertgas in der chemischen Synthese eingesetzt. Einen Kontrast dazu stellt bereits das Acetylen dar, welches keine natürlichen Vorkommnisse auf der Erde besitzt und hauptsächlich durch die Hochtemperaturpyrolyse von Erdöl und Erdgas produziert wird.<sup>[2]</sup> Es handelt sich um ein metastabiles Gas, welches dazu neigt, bei erhöhten Temperaturen oder Druck explosiv in seine Elemente zu zerfallen.<sup>[3]</sup> Die Anwendungsbereiche des Acetylens liegen in der organischen Synthese als ein wichtiger Baustein vor allem für die Darstellung von Polymeren, als Brenngas beim autogenen Schweißen oder in der Mikroelektronik zur Darstellung von Nanoröhren.

Die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen sind in den elektronischen Strukturen – einer Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes der Grenzorbitale von  $N_2$  zu  $C_2$  – begründet, welche eine Steigerung der Reaktivität von Distickstoff zum Acetylen bewirken. Für die Ausbildung eines  $B_2$ -Fragments mit Bor–Bor-Mehrfachbindung wird eine weitere Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes erwartet. Dies führt zur Darstellung eines noch reaktiveren und damit instabileren Teilchens und erklärt, wieso die Synthese derartiger homodinuklearer Mehrfachbindungen besondere Synthesestrategien verlangt, um die gebildeten, hochreaktiven Moleküle zu stabilisieren (Abbildung 1).

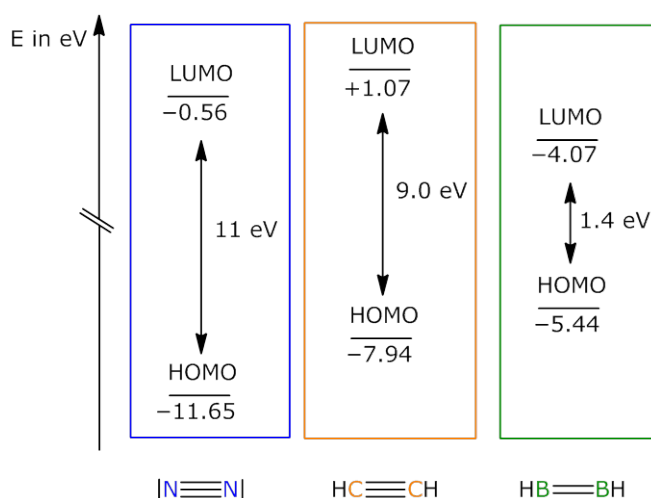
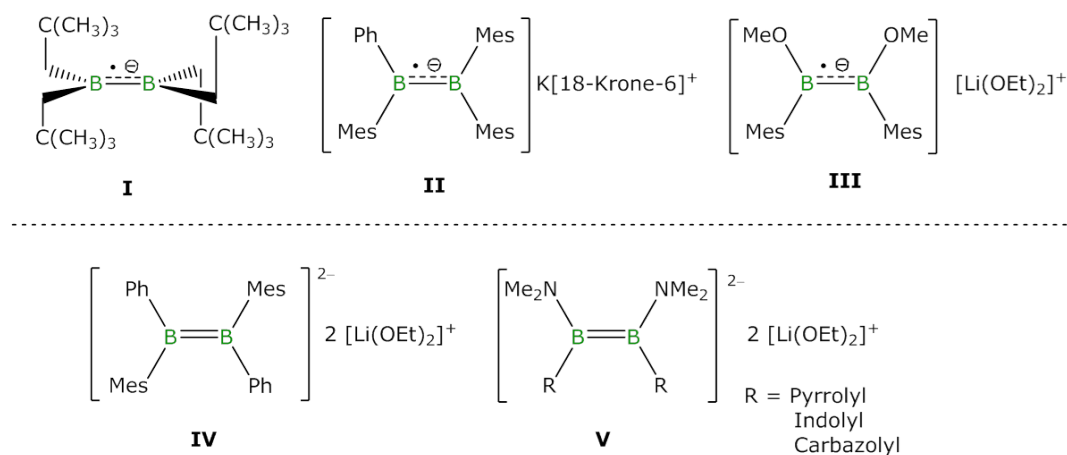


Abbildung 1 HOMO-LUMO-Energien auf B3LYP/6-311G\*-Niveau.

## 1. Diborane mit Mehrfachbindungscharakter

Im Falle des Bors wurde bereits in den 80er Jahren versucht, Diboran-Verbindungen mit einem partiellen Mehrfachbindungscharakter darzustellen. Der erste erfolgreiche Versuch geht auf die Arbeitsgruppe um *Berndt* zurück, die durch Einelektronen-Reduktion einer Diboran(4)-Vorläuferverbindung das Radikalanion **I** darstellte. Die Synthese beruhte auf der Besetzung der bindenden, Bor-zentrierten  $p_z$ -Orbitale, was zu einer Erhöhung der Bindungsordnung führt. Die Charakterisierung dieses partiellen Mehrfachbindungssystems erfolgte durch ESR-Spektroskopie.<sup>[4]</sup> 1996 lieferte *Power et al.* durch Reduktion von  $\text{PhMesB-B(Mes)}_2$  mit  $\text{KC}_8$  bzw. durch Reduktion von  $\text{Mes(MeO)B-B(OMe)Mes}$  mit Lithium die ersten strukturellen Beweise von Diboran-Radikalanionen **II** und **III**. In beiden Fällen kommt es zu einer Erhöhung der Bindungsordnung um 0.5 und Verkleinerung der B–B-Bindungslängen von 1.706(12) Å und 1.724(9) Å auf 1.649(11) Å (**II**) und 1.636(7) Å (**III**).<sup>[5]</sup> Eine theoretische Studie von *Schleyer et al.* prognostiziert, dass neben der Synthese der oben beschriebenen Radikalanionen auch die Reduktion zu den entsprechenden Diboran-Dianionen möglich sei.<sup>[6]</sup> Ausgehend von einer Diboran(4)-Verbindung gelang dies erstmals 1992 *Power et al.* durch Umsetzung mit Lithium-Pulver. Die Bor–Bor-Bindungslänge verringert sich in dieser Verbindung von 1.706(12) Å im neutralen Diboran auf 1.636(11) Å in **IV**.<sup>[7]</sup> Neben der Arbeitsgruppe um *Power* beschäftigte sich in den folgenden Jahren auch *Nöth et al.* mit der Synthese dianionischer Diborane mit Mehrfachbindungscharakter (**V**).<sup>[8]</sup> Erwähnenswert ist hierbei, dass es zwar in allen Fällen zu einer Verkürzung des Bor–Bor-Abstandes kommt, dieser aber im Vergleich der C–C-Bindungslänge von Alkan zu Alken weniger stark ausfällt, was auf die repulsive Wechselwirkung durch die resultierende negative Ladung zurückzuführen ist.



**Abbildung 2** Ionische Bor–Bor-Mehrfachbindungssysteme.

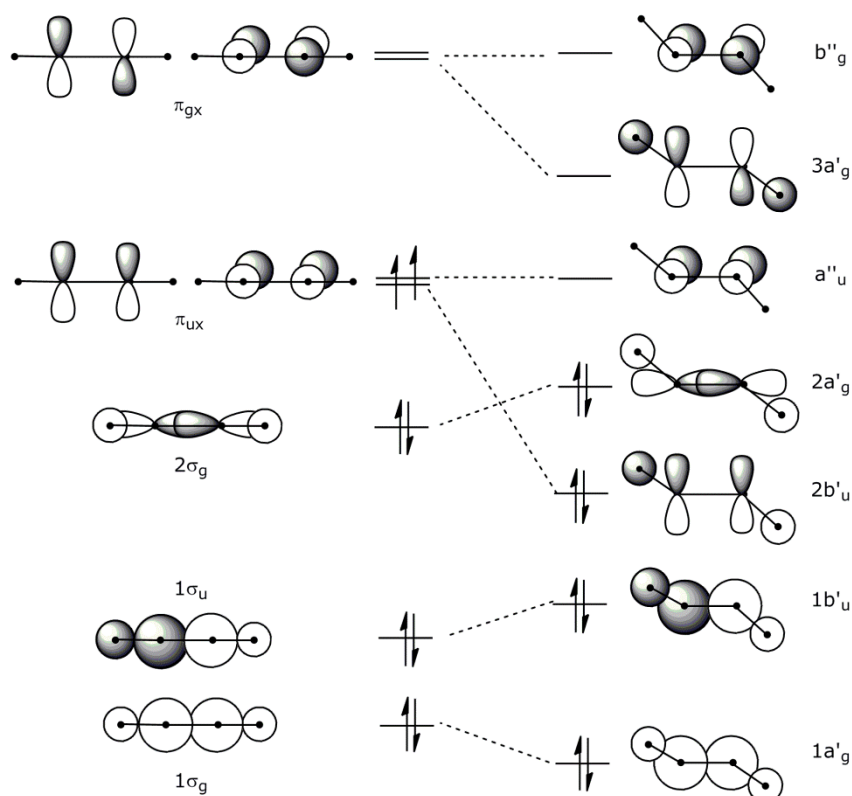
Die Einelektronenreduktion als Syntheseweg zur Darstellung von Bor–Bor-Mehrfachbindungen aus Diboran(4)-Verbindungen endete jedoch bei der Darstellung der Dianionen. Um eine höhere Bindungsordnung zwischen Boratomen erreichen zu können, muss daher auf andere Synthesestrategien zurückgegriffen werden. Hierfür kommen entweder Donorliganden oder Übergangsmetalle infrage,



welche durch elektronische Absättigung oder durch Koordination die reaktiven Teilchen stabilisieren und ebenfalls den Zugang zu neutralen Bor–Bor-Mehrfachbindungssystemen schaffen können.

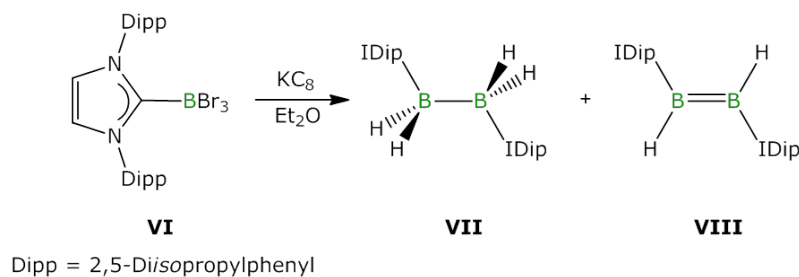
## 2. Neutrale Bor-Bor-Mehrfachbindungssysteme

Theoretische Studien von *Schleyer* zeigen, dass eine neutrale Diboran(2)-Spezies als Triplett vorliegt und aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht unter Normalbedingungen isolierbar ist.<sup>[9]</sup> 1995 gelang es *Knight* durch verschiedene, hochenergetische Synthesestrategien  $B_2H_2$  in der Argon- und Neonmatrix zu isolieren und mittels ESR-Spektroskopie zu analysieren.<sup>[10]</sup> Die hohe Reaktivität dieses Diborens ist nicht zuletzt auf den Elektronenmangel des Bors zurückzuführen, welcher durch geeignete Donoren gesättigt werden und so zu einer Stabilisierung der Bor–Bor-Doppelbindung führen kann. Mögliche Donoren hierfür sind Lewisbasen wie Phosphane oder N-heterocyclische Carbene (NHC), die mit ihrem freien Elektronenpaar eine dative Bindung zum Boratom ausbilden können. Durch diese Ligandenbindung kommt es zu einer Symmetrierniedrigung von  $D_{\infty h}$  zu  $C_{2h}$  und damit zu einem Übergang des Triplett-Grundzustandes im linearen  $HB=BH$  in einen Singulett-Grundzustand im *trans*-gewinkelten  $HB=BH$  (Abbildung 3).<sup>[11]</sup>



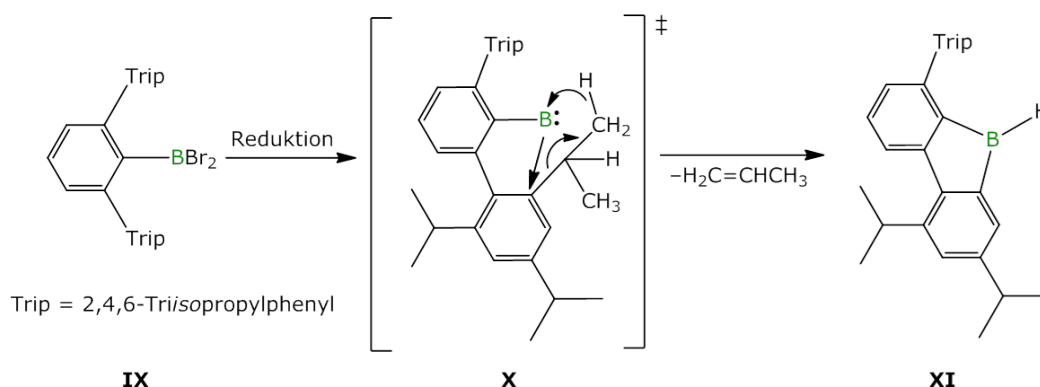
**Abbildung 3** Molekülorbitalschema eines linearen sowie eines *trans*-ständigen  $B_2H_2$ -Fragmentes (in Anlehnung an Lit.<sup>[11]</sup>).

2006 gelang es der Gruppe um *Robinson*, durch diese Strategie das erste neutrale NHC-stabilisierte Diboren zu synthetisieren.<sup>[12]</sup> Hierfür wurde ein NHC-stabilisiertes Monoboran-Addukt **VI** mit  $KC_8$  umgesetzt und aufgrund von Radikalreaktionen mit dem Lösungsmittel neben dem NHC-stabilisierten Dihydrodiboren **VIII** auch das entsprechende Tetrahydrodiboran **VII** isoliert (Schema 1), was die geringe Ausbeute von 12 % für **VIII** erklärte (Schema 1). Der Vergleich von **VII** und **VIII** zeigt eine Bindungsverkürzung von 1.828(4) auf 1.561(18) Å. Die dreifach koordinierten Boratome in **VIII** weisen, wie auch ihre Kohlenstoffanaloge, eine trigonal planare Geometrie auf.



**Schema 1** Reduktion des NHC-stabilisierten Borans zum ersten neutralen Diboren **VIII**.

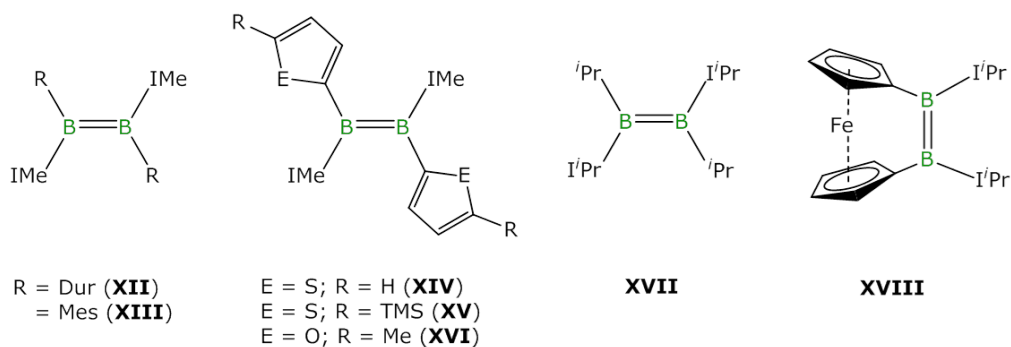
Der Grund für die Bildung der Di- bzw. Tetrahydrodiborane liegt vermutlich am großen sterischen Anspruch des Carbens, der die B–B-Kupplungsreaktion verlangsamt und so statt der Ausbildung eines  $B\equiv B$ -Fragments die Reaktion mit dem Lösungsmittel favorisiert. Neben Reaktionen mit dem Lösungsmittel konnten *Power et al.* zeigen, dass auch Insertionsreaktionen der entstehenden Borandiyl-Intermediate **X** in die Alkylreste sterisch anspruchsvoller Liganden zu möglichen Nebenreaktionen gehörten (Schema 2).<sup>[13]</sup>



**Schema 2** Insertion des Borandiyl-Intermediats **X** in den Alkylrest des sterisch anspruchsvollen Liganden.

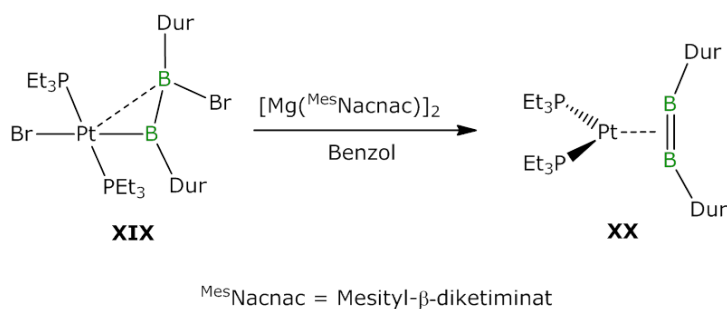
2012 gelang es schließlich *Dr. Philipp Bissinger* durch Verwendung von IMe (1,3-Dimethylimidazol-2-yliden)-stabilisierten Duryl- und Mesitylboranen die oben beschriebene Nebenreaktion zu

unterdrücken und so die Ausbeute der Kupplungsreaktion auf 68 bzw. 84 % zu verbessern (**XII** und **XIII**).<sup>[14]</sup> Durch Variation der Substituenten am Monoboran sowie am Imidazol gelang es *Braunschweig et al.* schließlich eine Vielzahl weiterer Diboren-Verbindungen auf der von *Bissinger* verbesserten Syntheseroute darzustellen (Abbildung 4).<sup>[15]</sup>



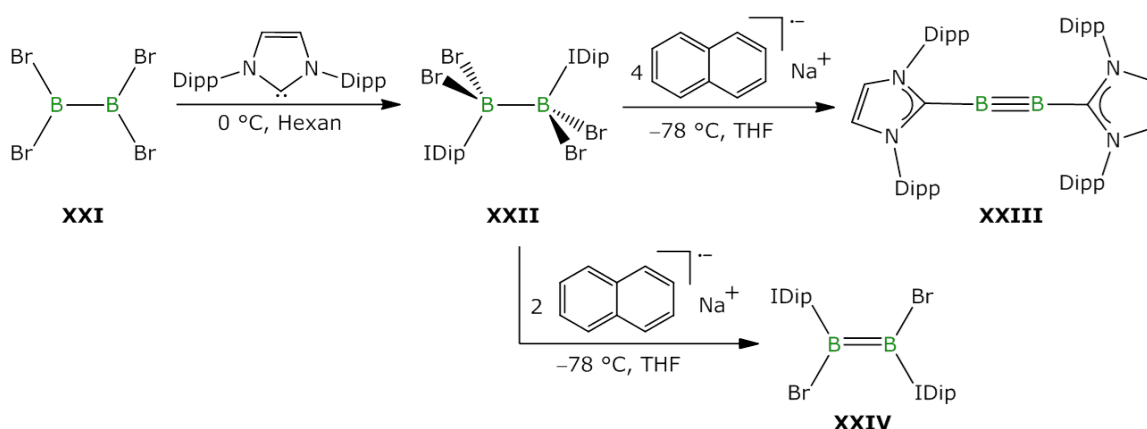
**Abbildung 4** Synthetisierte Diboren-Verbindungen durch reduktive Kupplung von Carben-stabilisierten, monosubstituierten Monoboranen.

Eine weitere Strategie, neutrale Diborene darzustellen, ist die Koordination von reaktiven B=B-Fragmenten an Übergangsmetalle. So gelang es *Braunschweig et al.* durch Reduktion des Dihalogenaryldiboran-Platin-Komplexes **XIX** den am Platin stabilisierten  $\pi$ -Diboren-Komplex **XX** zu synthetisieren (Schema 3).<sup>[16]</sup> Bei der Verbindung **XX** handelt es sich um ein freies Diboren in der Koordinationssphäre des Platins. Die Bindungsverhältnisse können durch das *Dewar-Chatt-Duncanson*-Modell beschrieben werden. Ausgehend vom elektronenreichen Metall findet eine  $\pi$ -Rückbindung in die SOMOs des freien Diborens (Triplet-Grundzustand) statt, was zu einer Stabilisierung und gleichzeitig einer Verstärkung der Bor–Bor-Bindung führt. Im Gegensatz zu der klassischen Modellbeschreibung eines  $\pi$ -Alkin-Komplexes wird hierbei von einer umgekehrten Rückbindung ausgehend vom Metall gesprochen. Die Konsequenzen dieser Rückbindung resultieren zudem nicht in einer Bindungsaufweitung, wie im Fall des Alkins durch Donierung von Elektronendichte in ein unbesetztes Molekülorbital, sondern zu einer Bindungsstärkung und -verkürzung auf 1.510(14) Å.<sup>[16]</sup>



**Schema 3** Synthese des Platin-stabilisierten  $\pi$ -Diboren-Komplex **XX**.

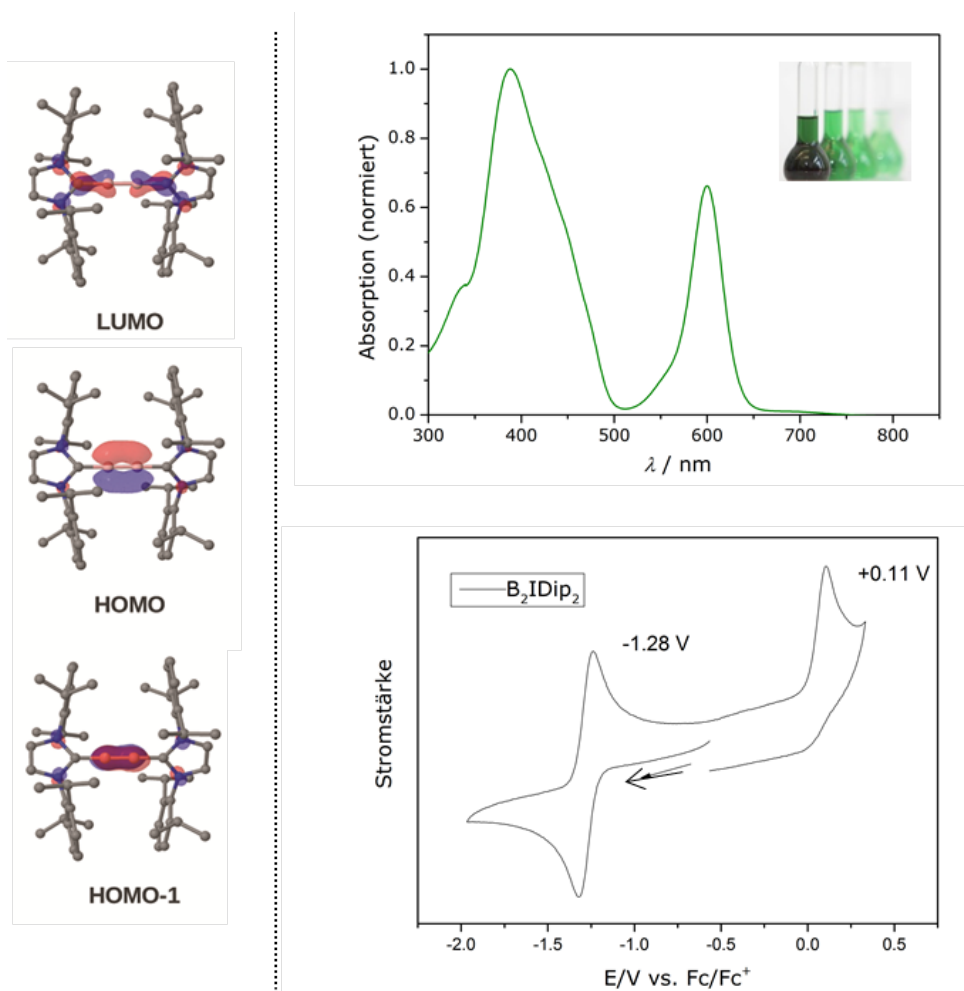
Die Darstellung einer neutralen Bor–Bor-Dreifachbindung konnte lange Zeit nur in der Matrix oder Gasphase realisiert werden. 2002 gelang es der Gruppe um *Zhou* durch Co-Kondensation von laserverdampften, elementarem Bor und Kohlenmonoxid das in der Argonmatrix bei 8 K stabile B<sub>2</sub>-Fragment (OC–B≡B–CO) zu synthetisieren. Das reaktive Teilchen konnte durch FT-IR-Spektroskopie in der Matrix nachgewiesen und eine Bindungslänge von 1.453 Å mittels DFT-Berechnungen auf (U)B3LYP/6-311+G(d)-Level bestimmt werden.<sup>[17]</sup> Ein in der Gasphase stabiles Teilchen mit B–B-Dreifachbindung konnte von *Li* und Mitarbeiter nachgewiesen werden. Es handelt sich hierbei um ein zweifach geladenes, Boronylliganden-stabilisiertes B<sub>2</sub>-Fragment ([OB–B≡B–BO]<sup>2-</sup>), welches durch Laserverdampfung einer <sup>10</sup>B-Probe mit Spuren von Sauerstoff erhalten werden konnte. Berechnungen auf B3LYP-Niveau ergeben eine zentrale B–B-Bindungslänge von 1.481 Å.<sup>[18]</sup> Theoretische Studien von *Mavridis*, *Jones*, *Frenking* und *Michalak* bestätigen, dass es sich bei LB≡BL-Systemen um echte Dreifachbindungssysteme mit linearen Geometrien handelt, welche eine hohe Bindungsdissoziationsenergie aufweisen und deshalb als stabil angesehen werden können.<sup>[19]</sup> Aufbauend auf den theoretischen Studien und der Kenntnis, dass die oben beschriebenen Kupplungsreaktionen nicht zu der Ausbildung einer bei Raumtemperatur stabilen B–B-Dreifachbindung führten, wurde 2012 im Arbeitskreis *Braunschweig* durch Verwendung einer Diboran-Verbindung als Edukt der finale Syntheseschritt der B–B-Kupplung vermieden, um so die erste neutrale und bei Raumtemperatur stabile Bor–Bor-Dreifachbindung darzustellen.<sup>[20]</sup> Als besonders geeignet erwies sich hierbei das Tetrabromdiboran **XXI**, dessen Synthese bereits 1981 von *Nöth* und Mitarbeiter beschrieben wurde und im Gegensatz zu B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> durch relativ einfachen apparativen Aufwand synthetisch zugänglich war.<sup>[21]</sup> Durch Umsetzung mit einem sterisch anspruchsvollem NHC, dem IDip (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), konnte das zweifach IDip-stabilisierte B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Addukt (**XXII**) erhalten werden, welches im nächsten Schritt entweder durch zwei Äquivalente Natriumnaphthalid zum NHC-stabilisierten Dibromdiboran **XXIV** oder mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid bei tiefen Temperaturen zum B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) reduziert wurde (Schema 4).<sup>[20]</sup>



**Schema 4** Synthese des Diborens **XXIV** und des ersten, bei Raumtemperatur stabilen Diborins **XXIII**.

### 3. Eigenschaften und Reaktivitäten von Diborin XXIII

Das Diborin  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) wurde als grüner Feststoff mit einer  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von 39 ppm in guter Ausbeute von 57 % erhalten.<sup>[20]</sup> Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt einen Signalsatz für die IDip-Liganden mit charakteristischen Signalen für das NHC-Rückgrat, einem Singulett bei 6.04 ppm und einem Septett für die CH-Gruppen des *Isopropylrestes* bei 2.99 ppm. Durch Kristallisation aus Pentan konnten geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden. Die gemessene B–B-Bindungslänge von 1.449(3) Å stimmt sehr gut mit den berechneten Bindungslängen der strukturell ähnlichen NHC- bzw. Phosphan-stabilisierten B–B-Dreifachbindungen von *Frenking* und *Michalak* überein (1.470 Å; 1.46 Å).<sup>[19c, 19d]</sup> Die CBB-Bindungswinkel von 173.3(2)° und 173.0(2)° zeigen eine nahezu lineare Anordnung entlang der CBBC-Einheit, wohingegen die NHC-Ringebenen gegeneinander verdreht sind und einen Torsionswinkel von 56° aufweisen.



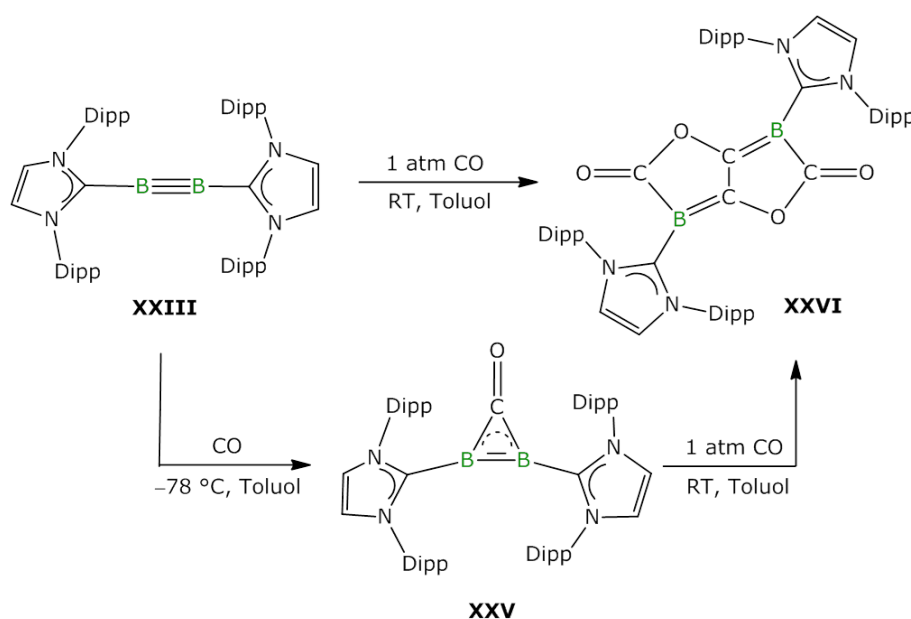
**Abbildung 5** Links: Grenzorbitale des Diborin **XXIII**; rechts oben: normiertes UV/Vis Spektrum in Pentan; rechts unten: Cyclovoltammogramm in THF (0.1 M  $[Bu_4N][PF_6]$ ) mit einer Scanrate von 250 mV/s). (Copyright © by „The American Association for the Advancement of Science“, Lizenznummer: 3971311467293).

Die elektronische Struktur der Verbindung wurde unter anderem mithilfe von theoretischen Studien genauer untersucht. Grenzorbitalberechnungen ergaben dabei, dass sowohl die Elektronendichte des HOMO als auch des HOMO–1-Grenzorbitals über dem B≡B-Motiv zentriert liegt. Die Elektronendichte des LUMOs hingegen ist über das Liganden-System delokalisiert. Es kann daher von einer isolierten Bor–Bor-Dreifachbindung gesprochen werden (Abbildung 5 links). Weitere Ladungsdichteberechnungen, wie die NBO-Analyse, zeigen eine negative Ladung von –0.13 an den Boratomen, was ebenfalls eine hohe Elektronendichte beweist. UV/Vis-Messungen zeigten zwei intensive Banden bei 385 und 600 nm (Abbildung 5 rechts oben). Zugehörige Rechnungen auf B3LYP/6-311G\*-Niveau konnten der Absorptionsbande bei 600 nm sowohl einen HOMO–1- zu LUMO- (63 %) als auch einen HOMO- zu LUMO+9-Übergang (25 %) zuweisen.

Aufgrund der Molekülsymmetrie lässt sich die symmetrische Streckschwingung der C–B≡B–C-Bindung nicht im IR-Spektrum beobachten. Das Raman-Spektrum, das in Kooperation mit *Prof. Dr. Ingo Fischer* aufgenommen und bewertet wurde, zeigt hingegen ein charakteristisches Isotopenmuster der koppelnden Borkerne bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  ( $^{11}\text{B}^{11}\text{B}$ ),  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $^{11}\text{B}^{10}\text{B}$ ) und  $1685\text{ cm}^{-1}$  ( $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$ ) mit abnehmender Intensität (vgl. berechnet:  $1648\text{ cm}^{-1}$ ,  $1682\text{ cm}^{-1}$ ,  $1713\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[22]</sup> Der Vergleich dieser Frequenzen mit den jeweiligen Streckschwingungen von  $\text{N}_2$  ( $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  ( $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  bis  $2260\text{ cm}^{-1}$ ), zeigt damit einen Trend zunehmender Bindungsstärke entlang der Periode.<sup>[23]</sup> Die durch dieses Experiment ermittelte B–B-Kraftkonstante von ca.  $850\text{ N/m}$  könnte gleichzeitig als Indiz für die Bindungsstärke angesehen werden und so eine Einordnung der Bindungsordnung erlauben. Dies wird allerdings in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[24]</sup> In Kooperation mit *Prof. Dr. Ingo Fischer* wurden deshalb relaxierte Kraftkonstanten  $f_{\text{R}}$  als Deskriptoren für die Bindungsstärke verwendet. Hierbei werden isolierte Schwingungsmoden betrachtet, die demnach auch eine genaue spezifische Bindung beschreiben. Für Verbindung **XXIII** konnte eine relaxierte Kraftkonstante von  $676\text{ N/m}$  gefunden werden (für  $\text{C}_2\text{H}_2$ :  $f_{\text{R}} = 1754\text{ N/m}$  und  $\text{N}_2$ :  $f_{\text{R}} = 2500\text{ N/m}$ ). Auch hier kann ein eindeutiger Trend entlang der Reihe beobachtet werden. Eine Bewertung der Bindungsstärke kann neben der Messung und Berechnung von Kraftkonstanten auch durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spinnkopplungsexperimente im Festkörper erfolgen. Diese Experimente wurden 2015 in Kooperation mit *Prof. Dr. David Bryce* durchgeführt.<sup>[22]</sup> Durch die Messung der Kopplungskonstante  $J$  kann der s-Charakter der B–B-Bindung unter Berücksichtigung von Bents Regel bestimmt werden.<sup>[25]</sup> Durch Erhöhung der Bindungsordnung steigt der s-Charakter infolge einer Hybridisierung von  $\text{sp}^3$  zu  $\text{sp}^2$  und  $\text{sp}$ . Gleichzeitig kommt es zu einer Bindungsverkürzung und einem größeren Orbitalüberlapp, was wiederum zu einer Erhöhung der Kopplungskonstante  $J$  führt. Die gemessene Kopplungskonstante  $J$  für Verbindung **XXIII** beträgt  $187(5)\text{ Hz}$ . Der Vergleich der Kopplungskonstanten von Diboranen ( $\text{B}_2\text{Me}_4$ :  $55\text{ Hz}$ ), Diborenen ( $\text{B}_2\text{Dur}_4(\text{IME})_2$ :  $85(10)\text{ Hz}$ ) und Diborin **XXIII** liefert letztendlich den Beweis, dass das Diborin **XXIII** als eine Verbindung mit „echter“ B–B-Dreifachbindung angesehen werden kann.

Cyclovoltammetrische Messungen zu Verbindung **XXIII** zeigen eine irreversible Oxidationswelle bei  $+0.11\text{ V}$  sowie eine reversible Redoxwelle bei  $-1.28\text{ V}$  (Abbildung 5 rechts unten).<sup>[26]</sup> Aufgrund von

nichtveröffentlichten Ergebnissen aus dem Arbeitskreis *Braunschweig* konnte der Redoxwelle bei  $-1.28$  V ein Oxidationsprozess zugeordnet werden, da durch Zugabe von Ferroceniumtriflat die Bildung eines Radikalkations durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.<sup>[27]</sup> Das hohe Reduktionspotential der Verbindung ist ein weiteres Indiz für die hohe Elektronendichte des Diborins und lässt sich mit klassischen Reduktionsmitteln wie Cobaltocen und Samariumdiodid vergleichen.<sup>[28]</sup> Ebenso war es möglich das hohe Reduktionspotential von  $B_2IDip_2$  durch erste Reaktivitätsstudien nachzuweisen. So führte die Umsetzung des Diborins **XXIII** mit CO zur Insertion von vier CO-Molekülen unter reduktiver Kupplung und Bildung einer lactonartigen Struktur **XXVI** (Schema 5).<sup>[26]</sup>



**Schema 5** Umsetzung von Diborin **XXIII** zum Bis(boralacton) **XXVI** über das Intermediat **XXV**.

Die Reaktion erfolgte mit einem Überschuss an CO selektiv innerhalb weniger Minuten zum beschriebenen Produkt **XXVI**. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-3.6$  ppm, während im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zwei weitere Signale für quartäre Kohlenstoffe gefunden werden. Die durch röntgenkristallographische Messungen bestimmte Konstitution im Festkörper von **XXVI** bestätigt eine vollständige Spaltung der  $B\equiv B$ -Bindung und die Ausbildung einer neuen  $C-C$ -Bindung. Die Betrachtung der Bindungsparameter zeigt kurze  $B-C$ - ( $1.4507(18)$  Å,  $1.5742(18)$  Å,  $1.5471(18)$  Å) und  $C-C$ - Bindungslängen ( $1.426(2)$  Å), wodurch sich die in Schema 5 gezeigte Schreibweise für das Molekül **XXIII** als partiell delokalisiertes System formulieren lässt. Durch die gezielte Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an CO konnte auch das Intermediat **XXV** dieser Reaktion isoliert werden. Hierbei ist ein CO-Molekül über die  $B\equiv B$ -Einheit verbrückt. Die Struktur im Festkörper zeigt eine Aufweitung der  $B-B$ -Bindung von  $1.449(3)$  Å auf  $1.549(3)$  Å und die Ausbildung eines gespannten  $B-C-B$ -Dreirings ( $155.38(17)^\circ$ ,  $143.62(16)^\circ$ ,  $30.00(13)^\circ$ ). Die weitere Behandlung dieses Intermediats **XXV** mit CO führte schließlich zur Ausbildung des oben beschriebenen Lactons **XXVI**. Theoretische

Studien auf OLYP/DYP-Niveau bestätigen einen exothermen Reaktionsverlauf mit einem Energiegewinn von insgesamt 92.73 kcal/mol (von **XXIII** zu **XXV**: 26.23 kcal/mol; von **XXV** zu **XXVI**: 66.50 kcal/mol). Neben den strukturellen Charakteristika zeigt Verbindung **XXVI** auch interessante photophysikalische Eigenschaften wie Fluoreszenz. Die Absorptions- und Emissionsspektren verhalten sich dabei spiegelbildlich und weisen eine kleine Stokes-Verschiebung von 9 nm auf.

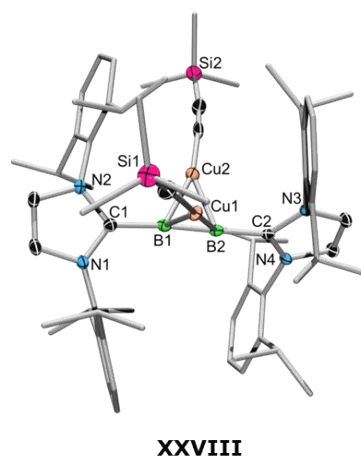
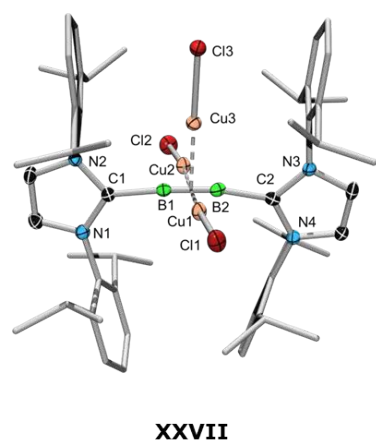
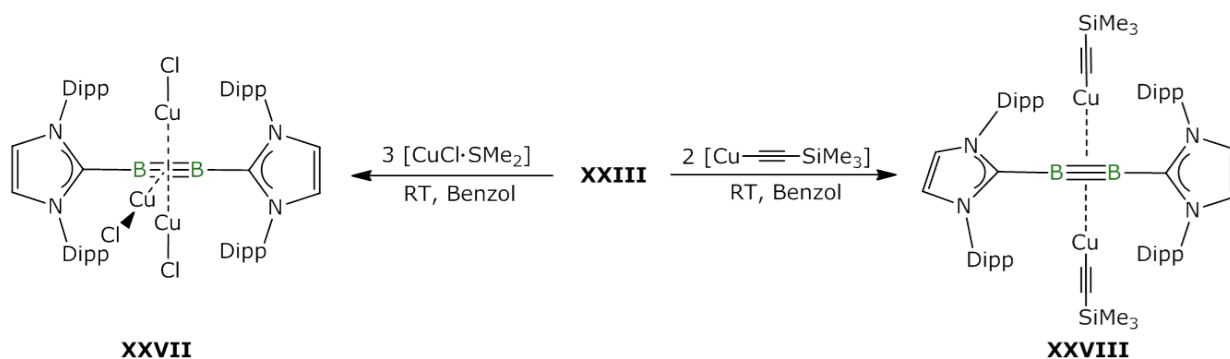
Ein weiteres Beispiel, in der das Diborin **XXIII** als Reduktionsmittel fungiert, stellt die Reaktion mit Chalkogenen dar.<sup>[29]</sup> Diese Reaktivität konnte bereits im Vorfeld beobachtet werden und wird aufgrund von weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit im Hauptteil diskutiert.<sup>[30]</sup>

In weiteren Reaktivitätsstudien von *Mies* und weiteren im Arbeitskreis durchgeführten Vorarbeiten konnten neben der Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln auch die Bildung von elektrostatischen  $\pi$ -Komplexen beobachtet werden.<sup>[30-31]</sup> So konnte *Mies* durch Umsetzung von Diborin **XXIII** mit vier Äquivalenten eines  $[\text{CuCl}(\text{SMe}_2)]$ -Komplexes die Bildung eines schwarzen Feststoffes beobachten. Nach Extraktion einer orangen Lösung mit Hexan wurde das Produkt **XXVII** erhalten, das im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein neues Signal bei  $-7.3$  ppm zeigt (Abbildung 6, Abbildung 8). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann ein neuer Signalsatz der Carbenliganden mit dem charakteristischen Signal des Carbenrückgrats bei 6.17 ppm detektiert werden. Nach mehrmaliger Kristallisation der Verbindung konnte diese analysenrein in geringer Ausbeute von 8 % erhalten werden. Die Konstitution im Festkörper wurde röntgenkristallographisch bestimmt und zeigt eine T-förmige Koordination von drei  $\text{CuCl}$ -Molekülen an das  $\text{B}\equiv\text{B}$ -Fragment. Durch die Koordination kommt es zu einer  $\text{B}-\text{B}$ -Bindungsaufweitung von 1.449(3) Å in **XXIII** auf 1.526(6) Å. Der Abstand der Kupferatome zum  $\text{B}-\text{B}$ -Bindungscentroiden beträgt 1.92 und 1.96 Å. Die Anordnung der Kupferchloride um das  $\text{B}_2$ -Fragment mit  $\text{Cu}-\text{B}_2-\text{Cu}$ -Winkeln von 88.92 und 86.78° sind nahezu senkrecht, was neben möglichen  $\text{Cu}-\text{Cu}$ -Wechselwirkungen auf den sterischen Anspruch der Ligandensphäre zurückzuführen ist. Erste theoretische Studien bestätigen eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren und dem  $\text{B}_2$ -Fragment, da in den Grenzorbitalen keine Orbitalwechselwirkung beobachtet werden kann. Ladungsdichteberechnungen auf wB97XD/Def2-SVP-Niveau zeigen eine negative Partialladung von  $-0.416$  der Boratome nach Komplexierung. Die Ladungsanalyse für die Kupferzentren ergibt eine positive Partialladung von  $+0.485$  und  $+0.415$ . Dies bestätigt die Vermutung eines reinen elektrostatischen Komplexes, da kein Ladungsausgleich stattfindet.

Aufgrund der niedrigen Ausbeute dieser Reaktion, die vor allem durch die Bildung von elementarem Kupfer bedingt ist, wurde eine analoge Reaktion mit dem Kupferacetylid  $\text{CuCCSiMe}_3$  durchgeführt. Die Reaktion gelang selektiv mit einer Ausbeute von 86 % in Benzol und zeigte ein neues  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 2.3 ppm. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigen die Koordination von zwei Kupferacetylid-Einheiten an das  $\text{B}_2$ -Fragment. Die  $\text{B}-\text{B}$ -Bindungslänge in Verbindung **XXVIII** beträgt 1.478(3) Å und ist somit im Vergleich zum Edukt leicht aufgeweitet, jedoch weniger stark ausgeprägt als in Verbindung **XXVII**. Die Kupfereinheiten haben einen ähnlichen Abstand wie in **XXVII** von 1.951 und 1.956 Å zum  $\text{B}_2$ -Bindungscentroiden und sind mit einem  $\text{Cu}-\text{B}_2-\text{Cu}$  Winkel von 115.23 um die



Bor–Bor-Bindung angeordnet. Da die Lösungen der beiden Verbindungen **XXVII** und **XXVIII** schon bei Betrachtung im NMR-Rohr unter der UV-Lampe lumineszieren, sollen im Zuge dieser Arbeit noch photophysikalische Studien durchgeführt werden.

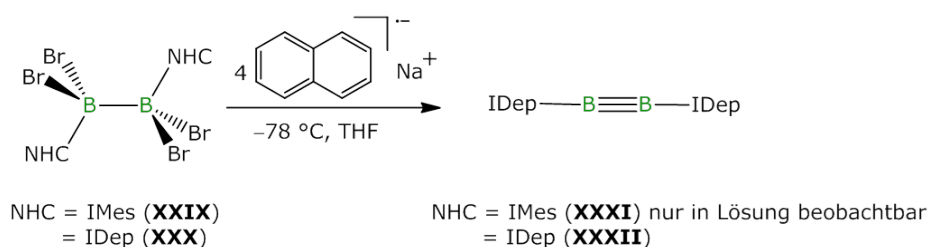


**Abbildung 6** Oben: Umsetzung von Diborin **XXIII** mit Cu(I)-Verbindungen unter Ausbildung von **XXVII** und **XXVIII**; unten: Strukturen im Festkörper von Verbindung **XXVII** und **XXVIII**.

Neben Kupferverbindungen war es auch möglich „nackte“ Alkalimetallkationen elektrostatisch an das Diborin **XXIII** zu binden.<sup>[30, 32]</sup> Auch hier wurden weitere Charakterisierungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und werden deshalb im Hauptteil diskutiert.

## 4. Kinetischer und thermodynamischer Einfluss von Carbenen – Synthese eines Diborakumulens

Durch den Einsatz von N-heterocyclischen Carbenen gelang es erstmals ein bei Raumtemperatur stabiles und isolierbares Diborin darzustellen. Die Wahl der Lewisbase spielte dabei eine wichtige Rolle, da sie das gebildete, reaktive B≡B-Teilchen stabilisieren musste. Aus Vorversuchen von *Mies* ging bereits hervor, dass Phosphane dazu nicht in der Lage waren, da es sich dabei um reine  $\sigma$ -Donoren handelte.<sup>[31]</sup> Im konkreten Fall des *Tris*isopropylphosphan-stabilisierten Tetrabromdiboran-Addukts kam es nach Reduktion zwar zur Bildung des entsprechenden Diborens, die gebildete B=B-Bindung zersetzte sich jedoch schon nach wenigen Wochen unter inerten Bedingungen in der Kälte. Die Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen schien dabei besser geeignet, da NHCs neben ihres  $\sigma$ -Donorvermögens auch als  $\pi$ -Akzeptoren fungierten. Der Versuch, ein IMes- (1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) stabilisiertes B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Addukt (**XXIX**) zu reduzieren, scheiterte jedoch ebenso. Die Bildung eines Diborins konnte hierbei zwar beobachtet werden, allerdings zersetzte sich dieses bereits nach Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (Schema 6). In weiteren Vorarbeiten von *Hammond* aus dem Arbeitskreis *Braunschweig* gelang es schließlich neben dem IDip-Carben auch den IDep-Liganden (1,3-Bis(2,6-diethylphenyl)imidazol-2-yliden) zur Darstellung eines Diborins **XXXII** einzusetzen (Schema 6).<sup>[22]</sup> Die Synthese des entsprechenden B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> gelang dabei auf analoge Weise wie die Darstellung von Verbindung **XXIII**.

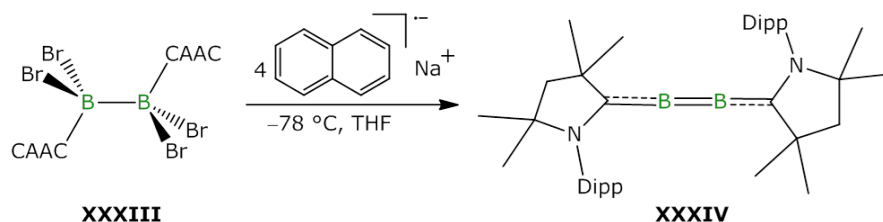


**Schema 6** Reduktion von Addukt **XXIX** und **XXX** zu den Diborinen **XXXI** und **XXXII**.

Spektroskopische Untersuchungen des B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (**XXXII**) zeigen jedoch keine wesentlichen Unterschiede. Die Struktur im Festkörper weist eine B–B-Bindungslänge von 1.446(3) Å auf und ist vergleichbar mit der in B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**: 1.449(3) Å). Auffällig ist die Anordnung der NHC-Sphären. Während in Verbindung **XXIII** ein Torsionswinkel von ca. 56 ° gemessen werden kann, beträgt im B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (**XXXII**) der Torsionswinkel 90° – die NHC-Liganden stehen somit senkrecht aufeinander. Da die Bildung IDip- und IDep-stabilsierter Diborine erfolgreich war, eine weitere Verkleinerung zum IMes-Liganden die gebildete Dreifachbindung aber bereits nicht mehr stabilisieren konnte, schien der sterische Einfluss der Carbene von ähnlich besonderer Bedeutung für die kinetische Stabilisierung der

gebildeten B≡B-Dreifachbindung zu sein wie die  $\pi$ -Akzeptorstärke der Liganden. Es stellte sich daher die Frage, welche Carbene eine Bor–Bor-Dreifachbindung stabilisieren können.

2014 gelang es *Böhnke* aus der Arbeitsgruppe *Braunschweig* durch den Einsatz von cyclischen Alkyl(ammino)carbenen (CAACs, hier: 2,6-Diisopropylphenyl-3,3,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-2-yliden) das gebildete Addukt **XXXIII** vollständig zu einem lila Feststoff (**XXXIV**) zu reduzieren (Schema 7).<sup>[33]</sup> Bereits das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 80.0 ppm ließ darauf schließen, dass sich die Bindungsverhältnisse drastisch von denen des  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (39 ppm) unterscheiden.

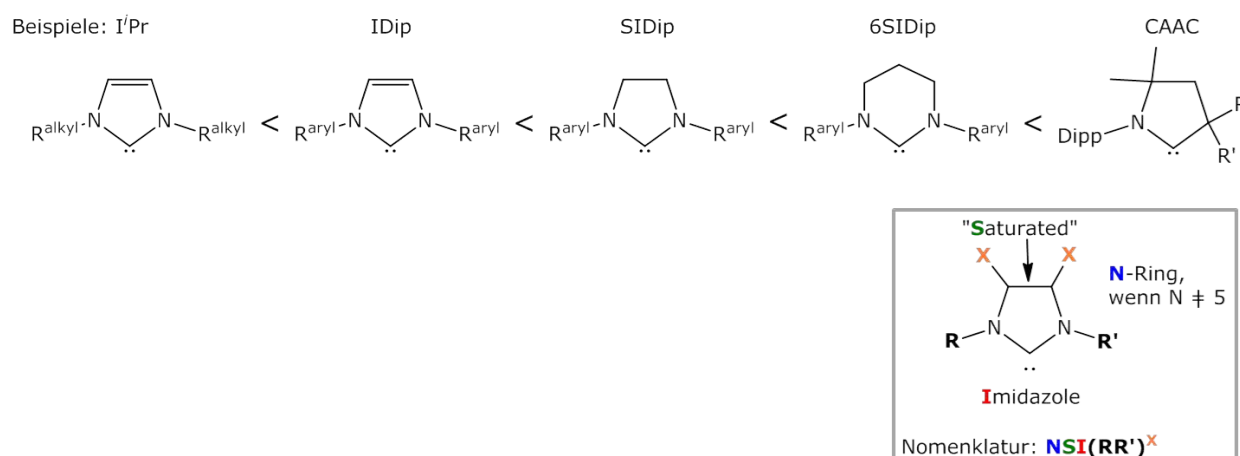


**Schema 7** Reduktion des CAAC-stabilisierten Tetrabromdiboran-Addukts **XXXIII** zum Diborakumulen **XXXIV**.

Durch Kristallisation einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden, womit sich die Konstitution im Festkörper bestimmen ließ. Die Bor–Bor-Bindungslänge beträgt 1.489(2) Å und ist somit 4 pm länger als im Diborin **XXIII**, dagegen sind die B–C<sub>Carben</sub>-Bindungen (1.459(2) Å und 1.458(2) Å) um ca. den gleichen Wert verkürzt (in **XXIII**: 1.487(3) Å und 1.495(3) Å). Die Elektronendichte ist demnach über die gesamte C–B–B–C-Einheit kumulenartig delokalisiert, weshalb bei Verbindung **XXXIV** von einem Diborakumulen gesprochen werden kann. Diese Delokalisierung kann auch in den berechneten Grenzorbitalen nachempfunden werden, da hier die Elektronendichte im HOMO, HOMO–1 und im LUMO über die gesamte C–B–B–C-Struktureinheit verteilt ist. NPA-Ladungsberechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Basis ergeben ebenfalls eine positive Teilladung der Boratome von +0.08 a.u. (**XXXIII** –0.13). Neben den strukturellen und elektronischen Unterschieden besitzt das  $\text{B}_2\text{CAAC}_2$  auch andere photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften wie ein anderes Absorptionsverhalten, was bereits durch die verschiedenfarbige Verbindung ersichtlich ist, als auch ein sehr unterschiedliches Reduktionsverhalten (irreversible Reduktionswelle bei –3.18 V).

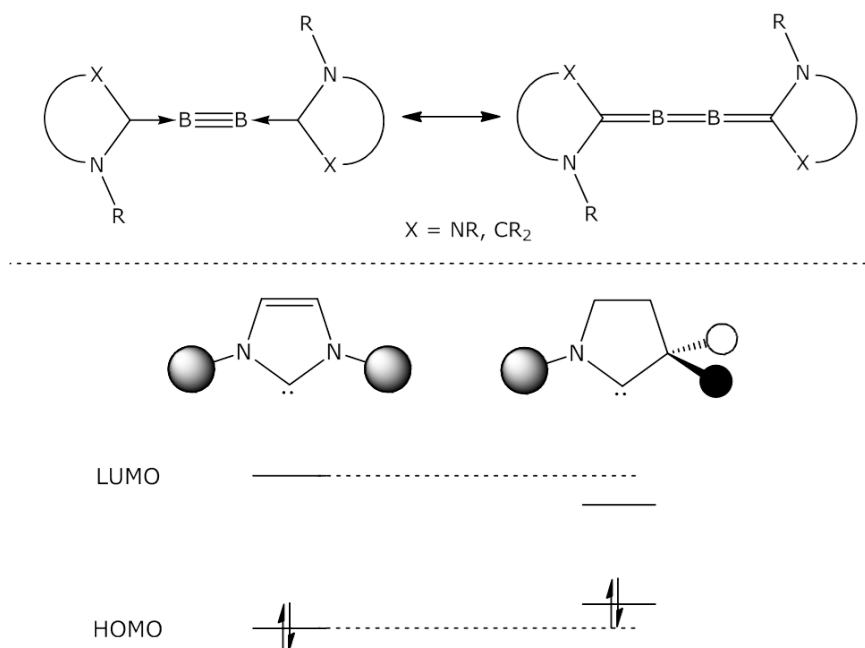
Die Wahl des Carbens kann daher sowohl für das Gelingen einer vollständigen Reduktion als auch für die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen verantwortlich gemacht werden. Um diese Einflussfaktoren des Carbens zu verstehen, haben sich viele Arbeitsgruppen darum bemüht durch verschiedene Messparameter Carbene anhand ihres sterischen Anspruchs sowie ihres elektronischen Einflusses durch  $\sigma$ -Donorstärke und  $\pi$ -Acidität einzuordnen. Die Einordnung von Carbenen anhand ihres sterischen Anspruchs erfolgt über das sogenannte „Buried Volume“ %  $V_{\text{bur}}$  im  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NHC})\text{Cl}]$ -Komplex.<sup>[34]</sup> Dieses ist vergleichbar mit dem Tolmanwinkel der Phosphanliganden.<sup>[35]</sup>

Für die Einordnung der Carbene nach ihren elektronischen Eigenschaften können mehrere Strategien verfolgt werden. Eine dieser Strategien ist die TEP („Tolman Electronic Parameter“-)Methode.<sup>[35]</sup> Durch die Umsetzung eines Donorliganden L mit dem  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -Komplex wird die entsprechende  $[\text{L}]\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Verbindung gebildet. Anschließend kann mittels IR-spektroskopischer Messungen die CO-Streckschwingung und damit die über den *trans*-Effekt korrelierende Donorstärke des Liganden L ermittelt werden. Seitdem gab es Abwandlungen des ursprünglichen TEP-Modells durch Verwendung von anderen Metallkomplexen, wie u.a.  $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ .<sup>[36]</sup> Da durch diese Methode allerdings nur die Einstufung der  $\sigma$ -Donorstärke gelang, wurde durch Abwandlung des Experiments unter Verwendung des  $[\text{L}]\text{Au}(\text{CO})^+$ -Komplexes versucht, die  $\pi$ -Akzeptorstärke mit einzubeziehen.<sup>[37]</sup> Beide Experimente basieren auf dem Prinzip der Schwächung der CO-Bindung durch den Liganden, was sich auf die IR-Streckschwingung auswirkt. Neben der IR-Spektroskopie können auch NMR-Messungen dazu genutzt werden, die  $\pi$ -Akzeptorstärke von NHC-Liganden einzustufen. Bekannte Beispiele sind die charakteristischen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen in NHC-Phosphiniden-Addukten<sup>[38]</sup>,  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Signale von NHC-Selen Addukten<sup>[39]</sup> oder die Messung von Platin-Carbenkohlenstoff-Kopplungskonstanten ( $^1J_{\text{Pt-C}}$ ) im  $[(\text{NHC})\text{PtCl}_2(\text{dms})]$ -Komplex.<sup>[40]</sup> Das Prinzip dieser Messmethoden ist darin begründet, dass  $\pi$ -acidere Carbene mehr Elektronendichte aus dem Element (P, Se) oder dem Metallkomplex (Pt) in die Bindung ziehen können und somit die Bindungsordnung formal steigt. Dies führt wiederum zu einer Entschirmung des NMR-Kerns und zur Tieffeldverschiebung des NMR-Signals. Zusammenfassend können diese Daten genutzt werden um Carbene tabellarisch einzuordnen, wie dies bereits unter anderem von den Arbeitsgruppen um *Bertrand*, *Ganter* und *Nolan* erfolgte.<sup>[38, 41]</sup> Unter Berücksichtigung der gegebenen Messparameter (NMR-Verschiebungen und IR-Schwingungsfrequenzen), lässt sich folgende Reihe in Abbildung 7 von ausgewählten Carbenen mit steigender  $\sigma$ -Donorstärke und/oder  $\pi$ -Acidität aufstellen:



**Abbildung 7** Abfolge von Carbenen mit steigender  $\sigma$ -Donorstärke bzw.  $\pi$ -Acidität von links nach rechts und Nomenklatur der NHC-Liganden.

Übertragen auf die beiden Extrema  $B_2IDip_2$  und  $B_2CAAC_2$  lassen sich die strukturellen und elektronisch zu beobachtenden Unterschiede demnach durch die  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorstärke der beteiligten Carbene erklären. Es können analog zu den oben beschriebenen NHC-Selen- bzw. NHC-Phosphiniden-Addukten zwei Grenzformeln formuliert werden (Abbildung 8, oben). Während das IDip-Carben in Bezug auf  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorstärke als moderater Ligand agiert, weist das  $CAAC^{Me}$ -Carben eine weitaus größere  $\pi$ -Acidität auf. Die gesteigerte  $\pi$ -Acidität bewirkt, dass die Elektronendichte aus dem  $B=B$ -Fragment über die CBBC-Einheit zum Carben hin delokalisiert wird und so ein kumulenter Charakter im  $B_2CAAC_2$  entsteht. Die veränderten elektronischen Eigenschaften des CAAC-Liganden spiegeln sich auch in den Grenzorbitalen wider, hier weist das CAAC einen verkleinerten HOMO-LUMO-Abstand auf (Abbildung 8, unten). Die Aufweitung der B–B-Dreifachbindung, die durch den CAAC-Liganden hervorgerufen wird, kann auch durch Raman-Spektroskopie und  $^{11}B$ -NMR-Spinkopplungsexperimente im Festkörper bestätigt werden. Ramanspektroskopische Messungen ergeben drei Banden gemäß dem Isotopenmuster der Borkerne bei  $1614\text{ cm}^{-1}$ ,  $1641\text{ cm}^{-1}$  und  $1671\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[22]</sup> Die Banden sind erwartungsgemäß im Vergleich zu den Banden von Verbindung **XXIII** ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ,  $1657\text{ cm}^{-1}$ ,  $1685\text{ cm}^{-1}$ ) rotverschoben und bestätigen somit den geringeren Dreifachbindungscharakter von **XXXIV**. Die  $^{11}B$ -NMR-Spinkopplungsexperimente im Festkörper ordnen das Diborakumulen **XXXIV** mit einer Kopplungskonstante  $164(5)\text{ Hz}$  in die Reihe zwischen Diborin **XXIII** ( $187(5)\text{ Hz}$ ) und Diboren ( $85(10)\text{ Hz}$ ) ein.



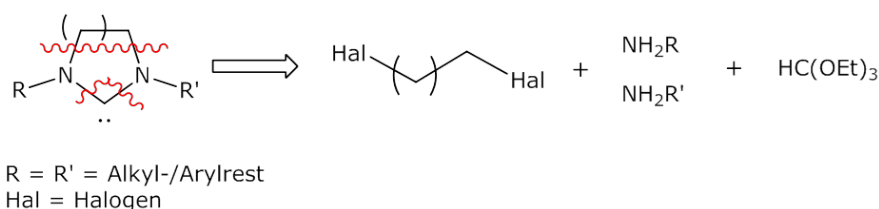
**Abbildung 8** Oben: Grenzstrukturformeln eines Carben-stabilisierten Diborins; unten: Grenzorbitale der freien Carbene IDip und CAAC.



## II Ergebnisse und Diskussion

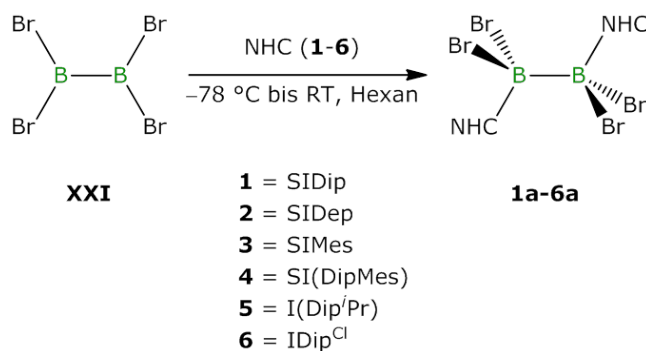
### 1. Synthese neuer NHC-stabilsierter Bor–Bor-Mehrfachbindungen

Da mit den bereits synthetisierten  $B_2L_2$ -Systemen ( $L = \text{IDip, CAAC}$ ) zwei Extrema einer linearen Bor–Bor-Bindung realisiert wurden, war es Ziel dieser Arbeit weitere Bor–Bor-Dreifachbindungssysteme unter Verwendung von NHC-Liganden darzustellen. Dabei sollte durch Variation der elektronischen Eigenschaften des Carbens versucht werden, die Substituenten an den Stickstoffatomen soweit wie möglich zu verkleinern, um das reaktive  $B\equiv B$ -Zentrum für sterisch anspruchsvolle Substrate zugänglich zu machen. Unter Berücksichtigung der in Kapitel I.4. beschriebenen Tabellen waren hierbei gesättigte NHC-Liganden von besonderem Interesse.<sup>[38, 41]</sup> Die Synthese der Carbene erfolgte in Anlehnung an die Literatur aus den in Schema 8 gezeigten Bausteinen.<sup>[42]</sup>



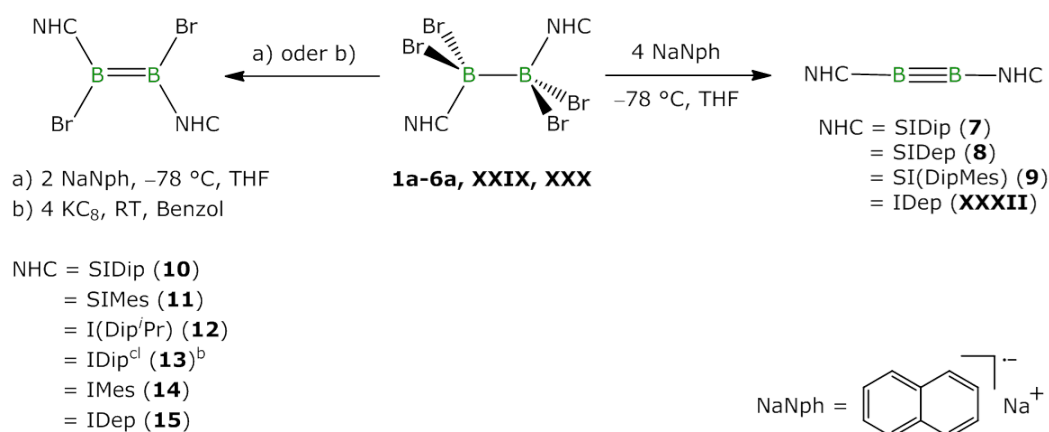
**Schema 8** Retrosynthese eines gesättigten N-heterocyclischen Carbens.

Auf dieser Syntheseroute wurden die Carbene SIDip (**1**), SIDep (**2**), SIMes (**3**) und SI(DipMes) (**4**) dargestellt. Zusätzlich konnten noch die ungesättigten Carbene I(Dip<sup>i</sup>Pr) (**5**)<sup>[43]</sup> und IDip<sup>Cl</sup> (**6**)<sup>[44]</sup> synthetisiert werden. Nach der erfolgreichen Synthese der Liganden wurden diese bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $B_2Br_4$  in Hexan oder Pentan zu den jeweiligen Addukten (**1a-6a**) umgesetzt (Schema 9).



**Schema 9** Synthese der Bis-NHC-Tetrabromdiboran-Addukte.

Der entstehende weiße, in Hexan unlösliche Feststoff wurde anschließend, falls möglich, mit heißem Hexan gewaschen und das Addukt isoliert. Da die Löslichkeit der gesättigten Carbene in Hexan bereits sehr schlecht war, war es nicht möglich die gebildeten Addukte (**1a–4a**) durch Waschen mit Hexan als analysenreine Feststoffe zu isolieren. Die Reduktion erfolgte in diesen Fällen *in situ*. Weiterhin wurden die bereits literaturbekannten Addukte  $B_2Br_4(IMes)_2$  (**XXIX**)<sup>[20]</sup> und  $B_2Br_4(IDep)_2$  (**XXX**)<sup>[45]</sup> hergestellt und mit jeweils zwei Äquivalenten einer zuvor frisch hergestellten Natriumnaphthalid-Lösung umgesetzt, um die entsprechenden Diborene zu erhalten. Der Reduktionsversuch erfolgte sowohl mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid zur Bildung des entsprechenden Diborins als auch in einigen Fällen mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid zur Synthese der jeweiligen Diboren-Verbindungen. Im Fall der Addukte **6a** musste von einer Reduktion mit Natriumnaphthalid abgesehen werden, da es hierbei zu Radikalreaktionen mit dem Rückgrat des N-heterocyclischen Carbens kam. Deshalb wurde auf die Interkalationsverbindung  $KC_8$  zurückgegriffen, welche allerdings, wie auch die Reaktion mit allen übrigen Addukten (**1a–5a**, **XXIX** und **XXX**), nur zur Bildung der B=B-Doppelbindung führte, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. In Schema 10 sind alle erfolgreich durchgeführten Synthesen aufgelistet, welche im Folgenden näher diskutiert werden sollen.



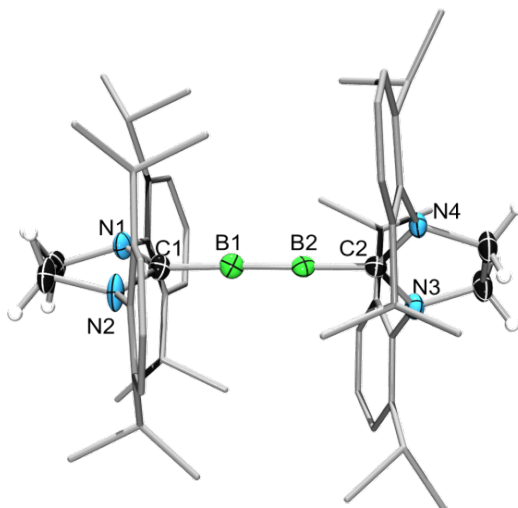
**Schema 10** Darstellung der Diborene **10–15** und Diborene **7–9** und **XXXII** durch Reduktion.

### 1.1 Reduktion von $B_2Br_4SIDip_2$ (**1a**)

Die Reduktion des SIDip- $B_2Br_4$ -Adduktes erfolgte *in situ* direkt nach der Adduktbildung. Hierfür wurde das Addukt **1a** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid versetzt und die Reaktion via  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnte die Bildung eines neuen Signals bei 58 ppm beobachtet werden. Nach Aufarbeitung durch Extraktion mit Pentan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde Verbindung **7** als analysenreiner, roter Feststoff in 22 % (bzgl. des eingesetzten  $B_2Br_4$ ) erhalten.<sup>[46]</sup> Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt einen neuen Signalsatz für den SIDip-Liganden mit charakteristischen Resonanzen bei 3.37 ppm (Singulett) für das Carbenrückgrat und 3.23 ppm (sept) für die CH-Gruppe des Isopropylrestes. Im  $^{13}C$ -DEPT(135)-Spektrum können zudem die



Kohlenstoffe des Carbenrückgrats als negatives Integral bei 53.3 ppm gefunden werden. Durch Kristallisation der Verbindung aus einer gesättigten Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 9).



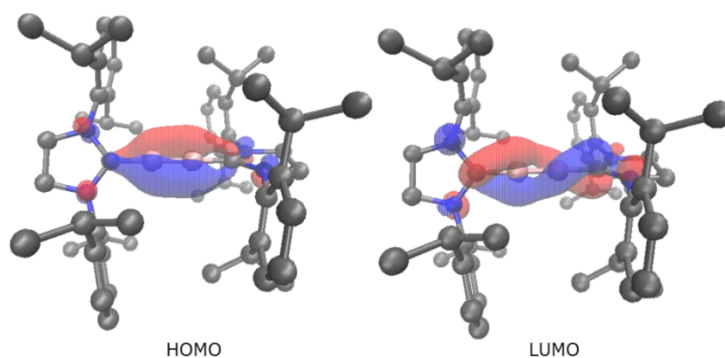
**Abbildung 9** Struktur im Festkörper von Diborin **7**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Ligandensphäre nicht abgebildet. Alle anderen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.465(2), B1–C1 1.480(2), B2–C2 1.482(2), B1–B2–C2 178.6(2), C1–B1–B2 179.6(2), N1–C1–C2–N3 73.60, N2–C1–C2–N4 72.04.

**Tabelle 1** Vergleich der Bindungsparameter von B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**), B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub> (**XXXIV**) und B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**).

Bindungsparameter [Å, °]	B–B	B–C <sub>Carben</sub>	∅ C <sub>Carben</sub> –N	∅ C–N	(C–C) <sub>Rückgrat</sub>	N–C–N
<b>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIII)</b>	1.449(3)	1.487(3)	1.387	1.386	1.334(3)	56
		1.495(3)			1.342(3)	
<b>B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub> (XXXIV)</b>	1.489(2)	1.458(2)	–	–	–	80
		1.459(2)				
<b>B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (7)</b>	1.465(2)	1.480(2)	1.382	1.469	1.512(2)	73
		1.482(2)			1.510(2)	

Die Betrachtung der Bindungsparameter zeigt eine B–B-Bindungslänge von 1.465(2) Å, d. h. eine leichte Aufweitung verglichen mit dem B<sub>2</sub>-Bindungslänge von Verbindung **XXIII** (1.449(3) Å) bzw. einer Verkürzung im Vergleich zu **XXXIV** (1.489(2) Å) (Tabelle 1). Die B–C-Bindungen sind im Gegensatz dazu mit Werten von 1.480(2) und 1.482(2) Å gegenüber **XXIII** nur geringfügig verkürzt (**XXIII**: 1.487(3) und 1.495(3) Å) bzw. verglichen mit **XXXIV** deutlich verlängert (**XXXIV**: 1.458(2)

und 1.459(2) Å). Durch die Sättigung des Rückgrats verlängert sich die C–C-Bindungslänge auf 1.512(2) und 1.510(2) Å und liegt damit wie erwartet als Einfachbindung vor. Die C–N-Bindungen des Imidazolrings mit durchschnittlichen Bindungslängen von 1.382 und 1.469 Å spiegeln die Aufhebung der Delokalisierung der Elektronendichte über den Ring wider. Die zentrale CBBC-Einheit liegt in Verbindung **7** analog zu Diborin **XXIII** und Diborakumulen **XXXIV** nahezu linear vor (178.6(2)° und 179.6(2)°). Der Torsionswinkel, um welchen die NHC-Ebenen zueinander verdreht sind, beträgt ca. 73° und liegt damit zwischen den Torsionswinkeln von **XXIII** mit 56° und **XXXIV** mit 80°. Nähere Betrachtungen der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Grenzorbitale zeigt ein B<sub>2</sub>-zentriertes HOMO, welches allerdings leicht zu den Carbenkohlenstoffen der NHC-Liganden verzerrt wird. Das LUMO hingegen ist über das gesamte zentrale CBBC-Fragment verdrillt und lässt somit auf einen nichtbindenden Charakter schließen (Abbildung 10). Der Vergleich mit den Grenzorbitalen des B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) sowie des B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub> (**XXXIV**) bestätigt eine Mischung aus beiden Grenzorbitalen, d. h. eine größere Delokalisierung gegenüber **XXIII**, die jedoch verglichen mit **XXXIV** weniger ausgeprägt vorliegt.



**Abbildung 10** Direkte Grenzorbitale des B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**) auf B3LYP/6-311G\*-Niveau.

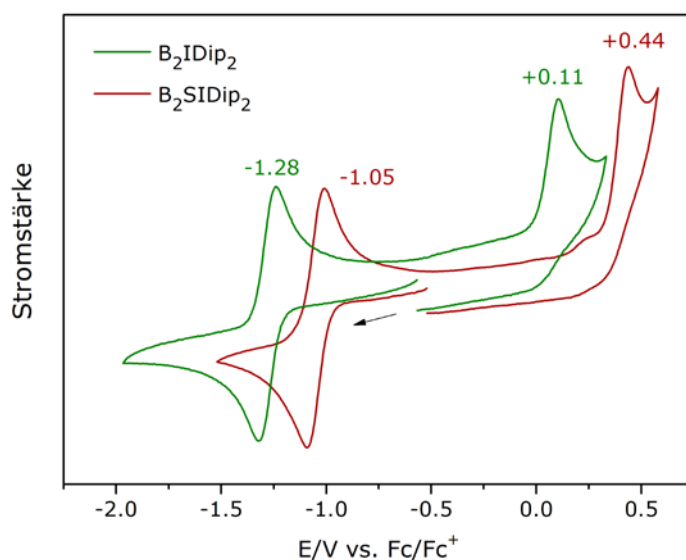
Die Berechnung der Energien der Grenzorbitale auf B3LYP/6-311G\*-Niveau ergibt dabei Werte von –3.63 eV und –0.70 eV und damit einen HOMO-LUMO-Abstand von 2.93 eV für **7**. Im Vergleich zu B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**), welches eine HOMO-Energie von –3.21 eV und eine LUMO-Energie von –0.59 eV aufweist, sind beide Grenzorbitale in **7** energetisch abgesenkt. Der Grund dafür liegt in der besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des SIDip-Ligandens. Diese führt zu einer Delokalisation der Elektronendichte des B≡B-Fragments über die gesamte CBBC-Bindung, was wiederum stabilisierend auf das HOMO und LUMO einwirkt. Gesamt betrachtet ergibt sich für **XXIII** ein kleinerer Grenzorbitalabstand von 2.62 eV, was einen gegensätzlichen Trend der reinen Carbenliganden aufweist.

Zur weiteren Einordnung des Bindungsmodus wurde die Verbindung **7** in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Ingo Fischer raman-spektroskopisch untersucht. Im Vergleich zu den zuvor gemessenen Raman-Spektren des IDip (**XXIII**) und IDep-stabilisierten Diborins (**XXXII**) und des Diborakumulens **XXXIV** kann für **7** aufgrund der geringen Intensität der Schwingungsfrequenzen

lediglich das Signal der  $^{11}\text{B}$ -Kopplung ermittelt werden. Dieses beträgt  $1618\text{ cm}^{-1}$  und ist damit gegenüber **XXIII** ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ) um  $10\text{ cm}^{-1}$  zu niedriger und gegenüber dem  $\text{B}_2\text{CAAC}_2$  (**XXXIV**:  $1614\text{ cm}^{-1}$ ) um  $4\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Energie verschoben.<sup>[45]</sup> Die Einordnung zwischen dem IDip-stabilisierten Diborin (**XXIII**) und dem Diborakumulen **XXXIV** bestätigt erneut, den in der Molekülstruktur und den Grenzorbitalen beobachteten Trend. Die bessere  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des gesättigten SIDip-Ligandes kann an den berechneten Kraftkonstanten verdeutlicht werden. So beträgt die B–B-Kraftkonstante  $575\text{ N/m}$  und die entsprechenden BC-Kraftkonstanten  $495$  und  $493\text{ N/m}$  und entspricht damit einer B–B-Bindungsschwächung sowie einer leichten BC-Bindungsstärkung gegenüber dem IDip-stabilisierten Diborin (**XXIII**:  $f_{\text{R}}(\text{BB}) = 617\text{ N/m}$ ;  $f_{\text{R}}(\text{BC}) = 490, 488\text{ N/m}$ ).

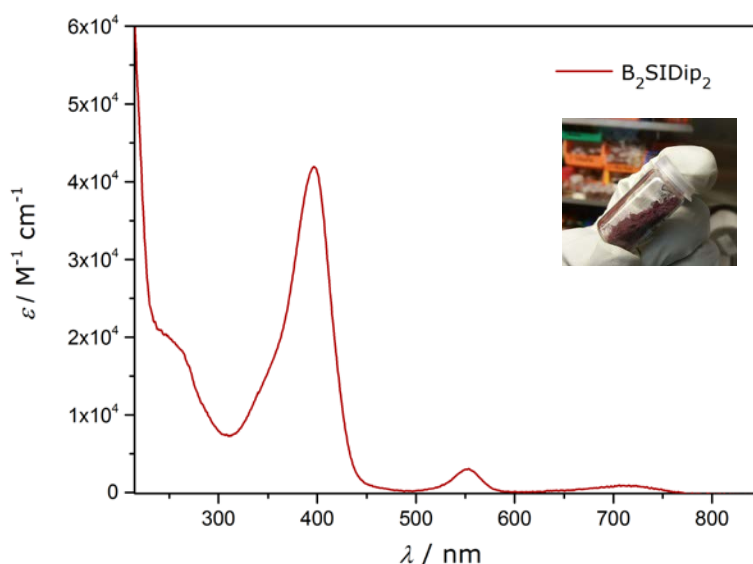
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spinkopplungsexperimente im Festkörper wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. David Bryce* durchgeführt und ergaben eine Kopplungskonstante von  $189(1)\text{ Hz}$ . Der  $\sigma_{\text{BB}}$ -Charakter dieser Verbindung konnte zudem mit einem Anteil von  $56.4\%$  bestimmt werden und bestätigt eine  $\text{sp}$ -Hybridisierung der Borzentren. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen diese Werte mit denen von Verbindung **XXIII** ( $187(5)\text{ Hz}$ ,  $52.5\%$ ) überein. Laut diesem Experiment kann deshalb noch von einer „echten“ Dreifachbindung im  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  gesprochen werden.

Cyclovoltammetrische Messungen bestätigen ähnliche elektrochemische Eigenschaften von  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  und  $\text{B}_2\text{IDip}_2$ , da beide Verbindungen je eine reversible sowie eine irreversible Oxidationswelle gegenüber  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  zeigen. Im Fall von **7** sind die Potentiale dieser Redoxprozesse allerdings zu größeren Spannungen verschoben (Abbildung 11). Für **7** wird eine reversible Oxidationswelle bei  $-1.05\text{ V}$  und eine irreversible Oxidationswelle bei  $+0.44\text{ V}$  referenziert auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar gefunden. Es resultiert somit (gegenüber **XXIII**) ein weniger starkes Reduktionspotential für **7**.



**Abbildung 11** Cyclovoltammogramme der Diborine  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) und  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**) in THF ( $0.1\text{ M}$   $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250\text{ mV/s}$ .

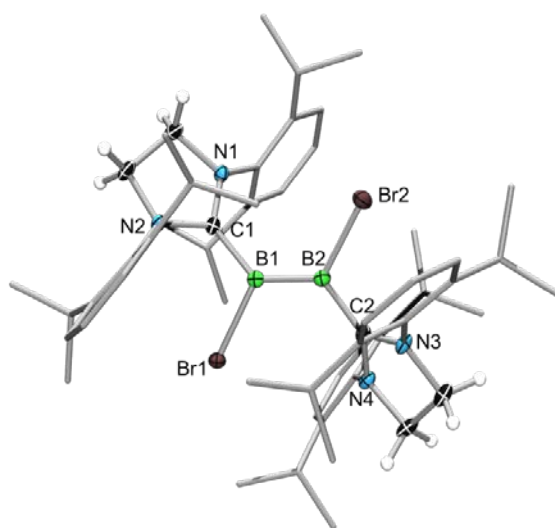
Neben den elektrochemischen Untersuchungen zur Bestimmung der elektronischen Struktur von **7** und aufgrund der Farbigkeit der Verbindung wurde ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abbildung 12). Das Spektrum zeigt ein globales Absorptionsmaximum bei 396 nm. Daneben können noch eine kleinere Bande bei 554 nm und eine Schulter am Rand des Messbereichs bei ~257 nm beobachtet werden. Da für die Zuordnung der Absorptionsbanden zu entsprechenden Übergängen quantenmechanische Rechnungen benötigt werden, gestaltet sich eine Interpretation der Spektren als schwierig. Es ist jedoch möglich, mithilfe der bereits bestimmten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen die Lage der erwarteten HOMO-LUMO-Absorptionsbande zu berechnen. Für die berechnete Bandlücke von 2.93 eV würde eine Bande im Absorptionsspektrum bei 423 nm erwartet werden, was im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten gut mit dem Experiment übereinstimmt.



**Abbildung 12** UV/Vis-Spektrum des Diborins **7** in Pentan ( $c = 6.5 \cdot 10^{-5}$  M).

Bei der Umsetzung des Addukts **1a** bei tiefen Temperaturen mit lediglich zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines neuen Signals bei 26 ppm beobachtet werden. Nach Extraktion des Produktes mit Benzol und mehrmaligem Waschen mit Pentan konnte das Diboren **10** als analysenreiner, grüner Feststoff in 59 % Ausbeute erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann ein Signalsatz für den Carbenliganden gefunden werden, jedoch überlagern hier die charakteristischen Resonanzen für das Carbenrückgrat und die CH-Gruppe der *Isopropyleinheit*. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einen Signalsatz für den IDip-Liganden mit einer Resonanz für den Carbenkohlenstoff bei einer Verschiebung von 187.7 ppm. Aus einer gesättigten Benzollösung konnten Kristalle zur Einkristallstruktur gewonnen und die Konstitution im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 13). Der Bor-Bor-Abstand beträgt 1.574(3) Å und liegt damit im Bereich einer B=B-

Doppelbindung, vergleichbar mit den gefundenen Bindungslängen in  $B_2H_2IDip_2$  (1.561(18) Å)<sup>[12]</sup> und den von *Bissinger* synthetisierten Diborenen (**XII**: 1.593(5) Å; **XIII**: 1.590(5) Å; **XVII**: 1.578(3) Å).<sup>[14, 15b]</sup> Die B–C-Abstände betragen 1.562(3) und 1.558(3) Å und sind somit ca. 8 pm länger als in der entsprechenden Diborin-Verbindung **7** (1.480(2) und 1.482(2)Å) (Tabelle 2). Aufgrund der Winkelsummen von ca. 360° um die Boratome kann von einer trigonal planaren Geometrie gesprochen werden.



**Abbildung 13** Struktur im Festkörper von **10**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Ellipsoide der Arylreste nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.574(3), B1–C1 1.558(3), B2–C2 1.562(3), B1–Br1 2.018(2), B2–Br2 2.007(2), Br1–B1–C1 112.69(15), Br1–B1–B2 117.57(17), C1–B1–B2 129.4(2), Br1–B1–B2–Br2 167.08(12), C1–B1–B2–C2 174.0(2).

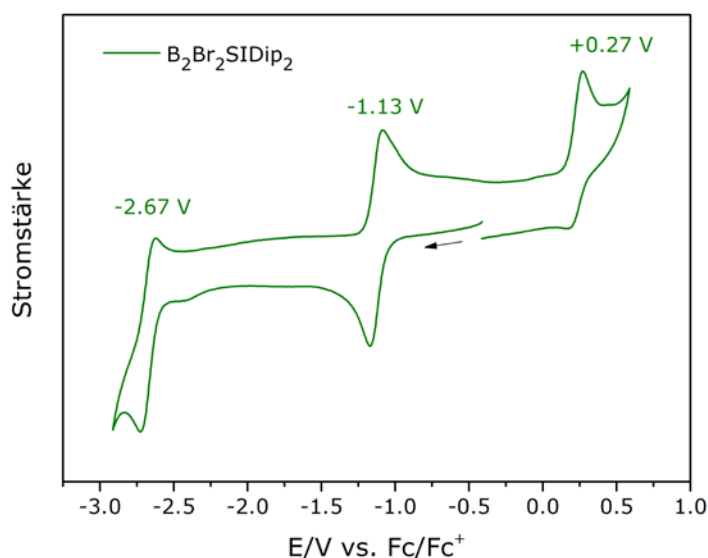
**Tabelle 2** Vergleich der Bindungslängen von  $B_2SIDip_2$  (**7**),  $B_2Br_2SIDip_2$  (**10**) und  $B_2Br_2IDip_2$  (**XXIV**).

Bindungslängen [Å]	B–B	B–C <sub>Carben</sub>	B–Br	∅ C <sub>Carben</sub> –N	∅ C–N	(C–C) <sub>Rückgrat</sub>
<b>B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (7)</b>	1.465(2)	1.480(2) 1.482(2)	-	1.382	1.469	1.512(2) 1.510(2)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (10)</b>	1.574(3)	1.558(3) 1.562(3)	2.018(2) 2.007(2)	1.362	1.475	1.512(3) 1.510(3)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIV)</b>	1.546(6)	1.569(6)	2.030(4)	1.370 1.372	1.382 1.386	1.323(5)

Der Vergleich zum 2012 synthetisierten  $B_2Br_2IDip_2$  (**XXIV**) zeigt einen ähnlichen Einfluss des Sättigungsgrades des Carbenliganden auf die Bindungsparameter wie bei den zuvor beschriebenen

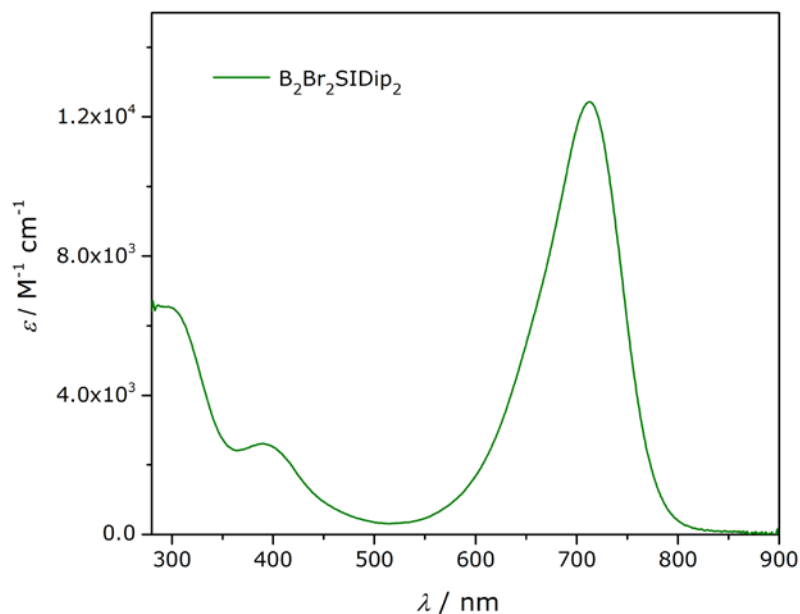
Diborinen, im Sinne eines verlängerten B–B-Abstandes (**XXIV**: 1.546(6) Å) und leicht verkürzter B–C-Bindungsängen (**XXIV**: 1.569(6) und 1.586(7) Å). Die Sättigung des Carbenrückgrats führt auch hier zu einer Aufhebung der Delokalisation der Elektronen, was sich in den C–N-Bindungsängen widerspiegelt (Tabelle 2).

Zur genaueren Untersuchung der elektronischen Struktur von Verbindung **10** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 14). Im Cyclovoltammogramm können drei Redoxprozesse beobachtet werden, wobei zwei reversible Reduktionen und eine irreversible Oxidation in Bezug auf das Redoxpaar Fc/Fc<sup>+</sup> detektiert werden. Vergleiche mit dem von *Dr. Philipp Bissinger* synthetisierten IMe-stabilisierten Bisduryldiboren (**XII**), dessen Oxidationspotential bei –1.55 V liegt, lassen vermuten, dass es sich bei den Prozessen mit den Halbstufenpotentialen von –1.13 und +0.27 V um Oxidationsprozesse des Diborens **10** handelt.<sup>[47]</sup> Das Redoxpotential von B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**10**) liegt mit einem Wert von –1.13 V etwa im Bereich des Reduktionsmittels Chromocen.<sup>[28a]</sup>



**Abbildung 14** Cyclovoltammogramm von Verbindung **10** in THF (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

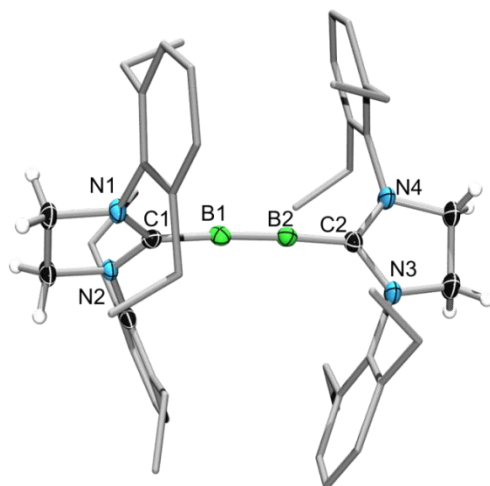
Die grüne Verbindung wurde anschließend noch UV/Vis-spektroskopisch untersucht (Abbildung 15). Das UV/Vis-Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 713 nm und zwei weitere höherenergetische Maxima bei 305 und 390 nm. Die Struktur des Spektrums ähnelt dabei der Absorptionskurve des literaturbekannten B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIV**) mit Maxima bei 695, 456 und 380 nm, wobei das Maximum bei 695 nm das Hauptsignal darstellt.<sup>[20]</sup> Das in Abbildung 15 gezeigte Spektrum von **10** ist somit gegenüber **XXIV** bathochrom verschoben.



**Abbildung 15** UV/Vis-Spektrum von Verbindung **10** in Benzol ( $c = 5.2 \cdot 10^{-5}$  M).

## 1.2 Reduktion von $B_2Br_4SIDep_2$ (**2a**)

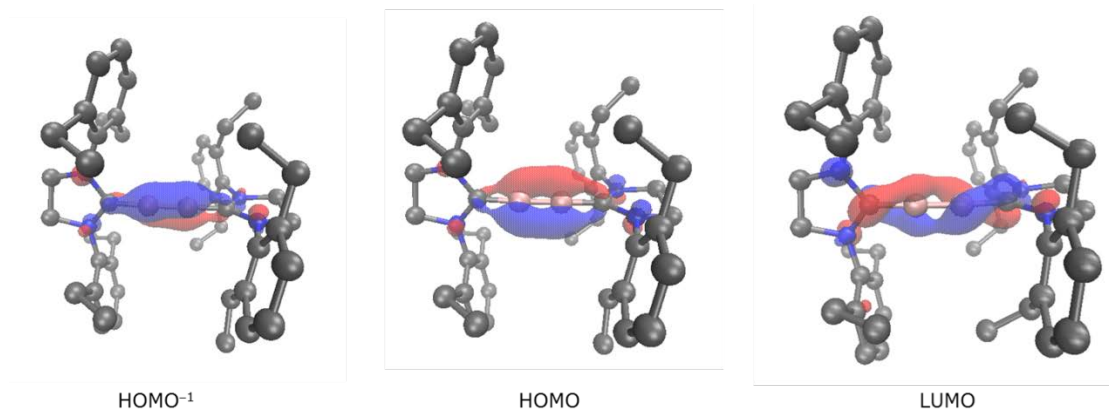
Auf analoge Weise zu Diborin **7** konnte durch Reduktion des Adduktes **2a** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid und anschließender Aufarbeitung das Diborin  $B_2SIDep_2$  (**8**) hergestellt werden.<sup>[48]</sup> Dies gelang mit einer Ausbeute von 33 % in Form eines roten Feststoffes. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt eine Verschiebung bei 56 ppm und lässt auf eine ähnliche elektronische Struktur wie Verbindung **7** schließen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum können aromatische Signale der Arylreste im Bereich von 7.03–7.18 ppm, das charakteristische Signal für das Carbenrückgrat bei 3.32 ppm und ein Triplett bei 1.15 ppm für die  $CH_3$ -Gruppe des Ethylrestes gefunden werden. Die Resonanz für die  $CH_2$ -Einheit des Ethylrestes spaltet aufgrund des diastereotopen Verhaltens der beiden Protonen zueinander zu zwei Signalsätzen bei 2.62 und 2.50 ppm auf, welche wiederum aus einem Dublett von Quartett bestehen. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten ergibt dabei 15 Hz für die  $^2J$ -Kopplung der beiden  $CH_2$ -Protonen und 7.5 Hz für die  $^3J$ -Konstante dieser Protonen mit der benachbarten  $CH_3$ -Gruppe. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls einen Signalsatz für die Carbenliganden. Durch Kristallisation aus Pentan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, welche die Konstitution im Festkörper bestätigten (Abbildung 16).



**Abbildung 16** Struktur im Festkörper von  $B_2SIDep_2$  (**8**). Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % berechnet. Die Ellipsoide der Arylliganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.452(4), B1–C1 1.475(3), C2–B2 1.475(3), B1–B2–C2 176.0(2), C1–B1–B2 175.4(2).

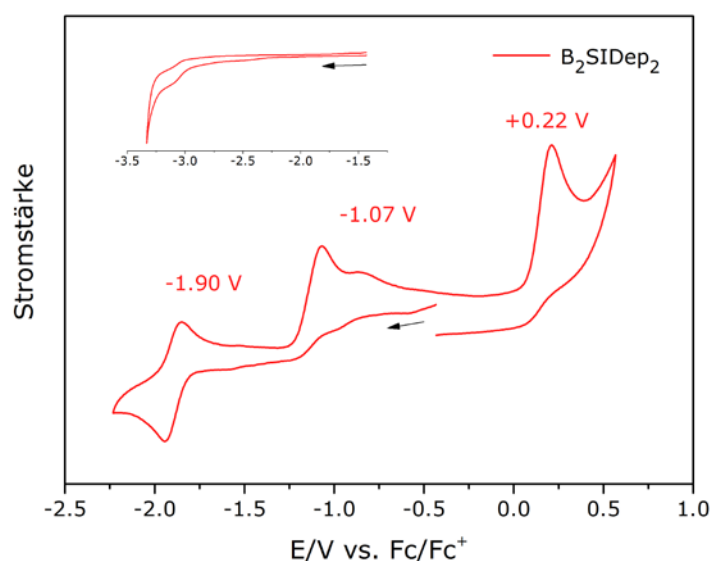
Der Bor–Bor-Abstand beträgt 1.452(4) Å und ist ähnlich kurz wie die B≡B-Bindungslängen in den ungesättigten, bereits charakterisierten Diborinen  $B_2IDip_2$  (**XXIII**: 1.449(3) Å) und  $B_2IDep_2$  (**XXXII**: 1.446(3) Å).<sup>[20, 45]</sup> Neben einer sehr kurzen B–B-Bindung weist Verbindung **8** auch kurze B–C-Bindungslängen von jeweils 1.475(3) Å auf. Interessant ist, dass wie bereits in der Festkörperstruktur des  $B_2IDep_2$  (**XXXII**) die Ebenen der NHC-Liganden um einen Winkel von 90° gegeneinander verdreht sind. Es wird vermutet, dass dies auf den geringeren sterischen Anspruch der Ethylliganden zurückzuführen ist, die eine senkrechte Anordnung ermöglichen. Um die Bindungssituation von Verbindung **8** näher zu untersuchen, wurden Rechnungen auf B3LYP/6-311G\*-Niveau angefertigt (Abbildung 17). Die Betrachtung der Grenzorbitale zeigt hierbei, dass trotz des geringen B–B-Abstandes die Elektronendichte im HOMO und HOMO–1 über das  $B_2$ -Fragment hinaus delokalisiert ist. Im LUMO ist wie bereits für Verbindung **7** eine Verdrillung über die gesamte CBBC-Achse zu beobachten. Eine Bestimmung der energetischen Lage der Grenzorbitale ergibt einen Abstand von 3.30 eV für **8**. Der Vergleich mit dem IDep-stabilisierten Diborin **XXXII** (2.98 eV) zeigt, dass sich (analog zu **XXIII** und **7**) der HOMO-LUMO-Abstand vom IDep- zum SIDep-stabilisierten Diborin vergrößert (vgl. **XXIII**: 2.62 eV; **7**: 2.93 eV). Die Differenz beträgt somit 0.32 eV und ist identisch zu der zwischen **XXIII** und **7** (0.31 eV). Ebenso bestätigt die NBO-Analyse, dass der Ladungsanteil der Boratome –0.04 a.u. beträgt und diese im Vergleich zu Diborin **XXXII** (–0.12 a.u.) eine geringere, negative Ladung tragen. Die durch das gesättigte Carbenrückgrat unterbrochene Delokalisierung der Elektronen im NHC-Ring kann durch die hohe negative Ladungsdichte von –0.16 a.u. an den Kohlenstoffen des Carbenrückgrats verdeutlicht werden (in **XXXII**: –0.05 a. u.).





**Abbildung 17** Grenzorbitale von  $B_2SIDep_2$  (**8**), angefertigt auf B3LYP/6-311G\*-Niveau.

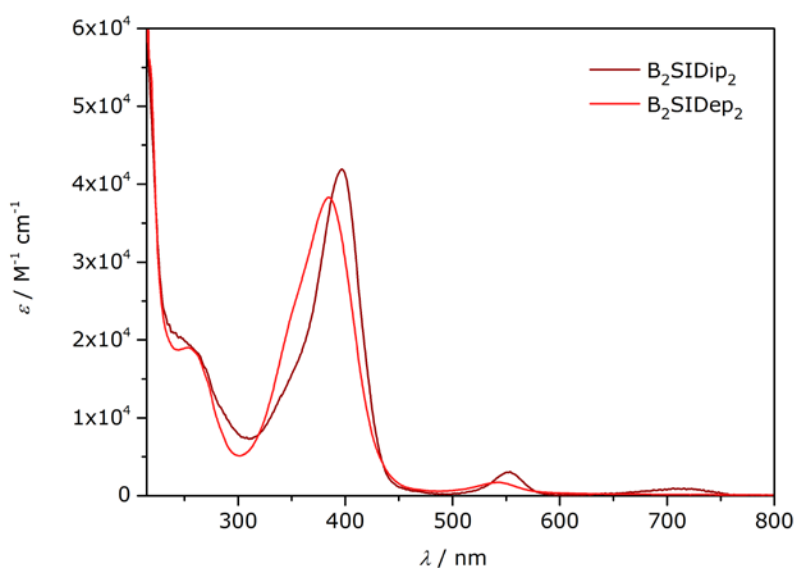
Diese Unterschiede werden erneut durch den ramanpektroskopische Vergleich von  $B_2IDep_2$  (**XXXII**) und  $B_2SIDep_2$  (**8**) bestätigt. Analog zu dem SIDip-stabilisierten Diborin **7** ist auch in **8** die Intensität der Schwingungsfrequenzen sehr gering, weshalb lediglich die  $^{11}B^{11}B$ -Kopplungsfrequenzen ermittelt werden konnten. Mit einer Schwingungsfrequenz von  $1642\text{ cm}^{-1}$  für **8** liegt diese (wie bereits **7**) zwischen den beiden Extrema des Diborins **XXXII** ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ) und des Diborakumulens **XXXIV** ( $1614\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[45]</sup> Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des SIDep- (**8**) gegenüber dem SIDip-stabilisierten Diborin (**7**) können in **8** auch größere BB- und BC-Kraftkonstanten gefunden werden (**7**:  $f_R(BB) = 575\text{ N/m}$ ;  $f_R(BC) = 495, 493\text{ N/m}$ ; **8**:  $f_R(BB) = 592\text{ N/m}$ ;  $f_R(BC) = 521, 518\text{ N/m}$ ). Dieser Trend wurde bereits in den ungesättigten IDep- (**XXXII**) und IDip-substituierten Diborin (**XXXII**) beobachtet.<sup>[45]</sup>



**Abbildung 18** Cyclovoltammogramm von Verbindung **8** in THF ( $0.1\text{ M } [Bu_4N][PF_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250\text{ mV/s}$ ; oben links: Cyclovoltammogramm gemessen ab einer Spannung von  $-1.5\text{ V}$  hin zu tieferen Spannungen (referenziert auf  $Fc/Fc^+$ ).

Das Cyclovoltammogramm von **8** zeigt im Gegensatz zu den bisher synthetisierten Diborinen ein anderes Reduktionsmuster (Abbildung 18). Neben einem reversiblen Redoxprozess bei  $-1.90$  sind im Cyclovoltammogramm noch eine irreversible Redoxwelle bei  $-1.07$  V und eine irreversible Oxidation bei  $0.22$  V gegenüber  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  zu beobachten. Durch den Start der cyclovoltametrischen Messung bei ca.  $-1.5$  V (gegenüber  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) kann kein weiteres Redoxereignis beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass nur die bereits durch das Redoxereignis bei  $-1.07$  V modifizierte Verbindung eine reversible Reduktion aufweist. Die Verbindung selbst besitzt demnach kein zu **XXIII** und **7** vergleichbares Reduktionsverhalten.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **8** ist in Abbildung 19 gezeigt und wurde zusammen mit Diborin **7** abgebildet. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass der Einfluss der Reste an den Arylringen der NHC-Liganden das Absorptionsverhalten der jeweiligen Diborine nur sehr gering beeinflusst. Es kommt lediglich zu einer geringen Rotverschiebung der Absorptionsmaxima um ca. 10 nm. Dies lässt darauf schließen, dass die Energiedifferenzen der an den Übergängen beteiligten Orbitale beider Verbindungen nahezu identisch sind. Ebenso wie für **7** kann die erwartete HOMO-LUMO-Absorptionsbande aus dem berechneten Grenzorbitalabstand ( $3.30$  eV) abgeleitet werden. Dies würde einem Übergang bei  $375$  nm entsprechen (vgl. **7**:  $423$  nm (berechnet)), was dem globalem Maximum bei  $385$  nm relativ nahe kommt.

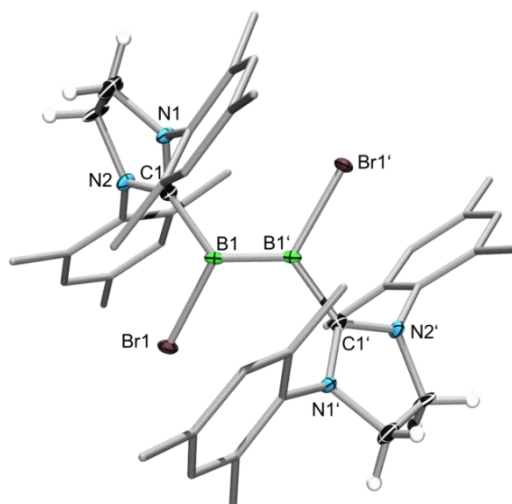


**Abbildung 19** UV/Vis-Spektren der Diborine **7** und **8** in Pentan (mit  $c(\mathbf{7}) = 6.5 \cdot 10^{-5}$  M;  $c(\mathbf{8}) = 3.0 \cdot 10^{-5}$  M).

Die Reduktion des Adduktes **2a** mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid zur Synthese des entsprechenden Diborens wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

### 1.3 Reduktion von $B_2Br_4SIMEs_2$ (**3a**)

Durch die Reduktion von Addukt **3a** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid konnte im Gegensatz zu den oberen Synthesen kein SIMes-stabilisiertes Diborin dargestellt werden. Die schwach gefärbte Lösung zersetzte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur und führte damit nicht zur Bildung des gewünschten Produktes. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte keine Resonanz und im  $^1H$ -NMR-Spektrum konnten lediglich zahlreiche, nicht zuordenbare Signalsätze gefunden werden. Wird **3a** stattdessen mit nur zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid in THF zur Reaktion gebracht, so kann ein Farbumschlag von beige nach grün beobachtet werden. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die Bildung eines neuen Signals bei 25 ppm. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Benzol und mehrmaligem Waschen mit Pentan konnte jedoch kein analysenreiner Feststoff von **11** erhalten werden. Durch Kristallisation aus Benzol war es dennoch möglich, Einkristalle für die Bestimmung der Struktur im Festkörper zu erhalten. Die Festkörperstruktur von **11** ist in Abbildung 20 gezeigt.

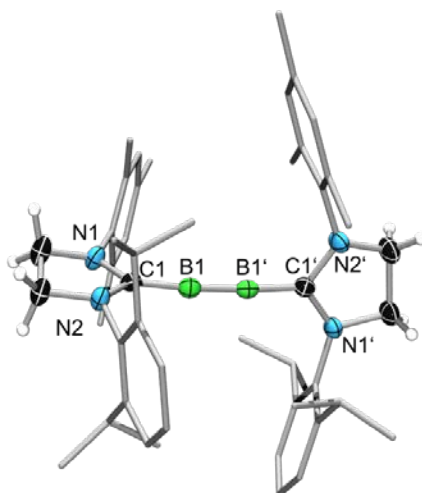


**Abbildung 20** Struktur im Festkörper von **11**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Die Ellipsoide der Arylreste sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.565(9), B1–C1 1.565(6), B1–Br1 2.018(5), C1–B1–B1' 126.2(5), Br1–B1–B1' 121.5(4), C1–B1–Br1 111.6(3).

Der Bor–Bor-Abstand beträgt 1.565(9) Å und ist somit verglichen zu der B=B-Bindungslänge im oben beschriebenen  $B_2Br_2SIDip_2$  (**10**, 1.574(3) Å) identisch. Die restlichen Bindungslängen sind ebenfalls vergleichbar mit denen des Diborens **10** und zeigen keine Besonderheiten.

### 1.4 Reduktion von $B_2Br_4SI(DipMes)_2$ (**4a**)

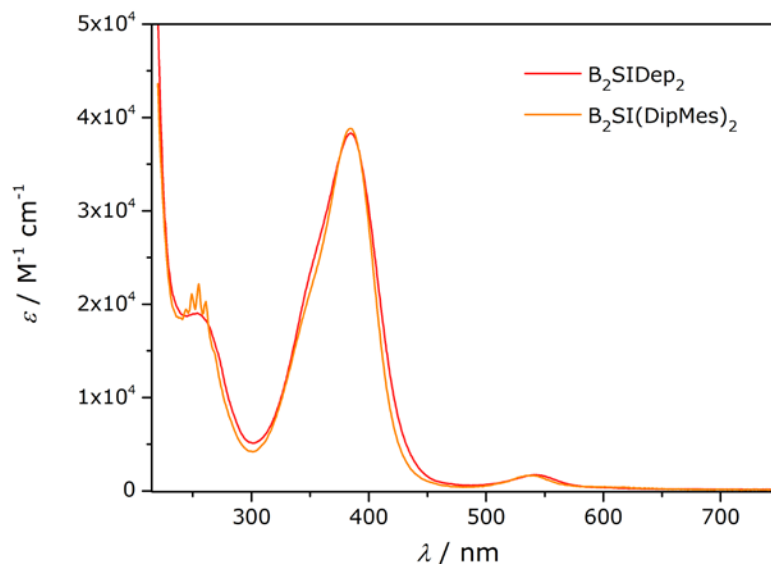
Die Umsetzung von Addukt **4a** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  führte während der Zugabe zu einem Farbumschlag von beige nach grün (nach etwa zwei Äquivalenten) und anschließend nach rot. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte das Diborin **9** als roter, analysenreiner Feststoff erhalten werden. NMR-spektroskopische Messungen zeigen eine Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 55 ppm. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt einen hochsymmetrischen Signalsatz mit einem charakteristischen Triplet bei 7.19 ppm und einem Dublett bei 7.06 ppm für die Arylprotonen des Diisopropylphenyl-Liganden (Dipp) sowie ein Singulett bei 6.86 für die Phenylprotonen des Trimethylphenyl-Substituenten (Mes). Die Protonen des Carbenrückgrats sowie die CH-Protonen der Isopropylgruppen überschneiden sich im Bereich von 3.43–3.07 ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums können je zwei Singulett-Signale (2.29 und 2.17 ppm) der Methylgruppen des Mes-Liganden sowie ein Dublett (1.24 ppm) und ein breites Singulett (1.08 ppm) für die Isopropylgruppen des Dipp-Substituenten gefunden werden. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Strukturbestimmung durch Röntgendiffraktion geeignet waren (Abbildung 21).



**Abbildung 21** Festkörperstruktur von **9**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ellipsoide, die nicht für die Strukturdiskussion relevant sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen[Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.454(4), C1–B1 1.473(3), C1–N1 1.380(2), C1–N2 1.375(2), C1–B1–B1' 175.92(12), N1–C1–C1'–N1' 91.1(2).

Die Struktur im Festkörper von **9** zeigt wie die bisher synthetisierten Diborine, eine lineare Geometrie entlang der C–B–B-Einheit ( $175.91(12)^\circ$ ). Die Ebenen der NHC-Liganden sind annähernd senkrecht gegeneinander verdreht. Dies wurde bereits in den kleineren Ethyl-substituierten Diborinen beobachtet. Auch hier scheint der geringere sterische Anspruch zu einer solchen Anordnung zu führen, was sich ebenfalls in der relativ kurzen B–B-Bindungslänge von  $1.454(4)\text{ \AA}$  erkennen lässt.

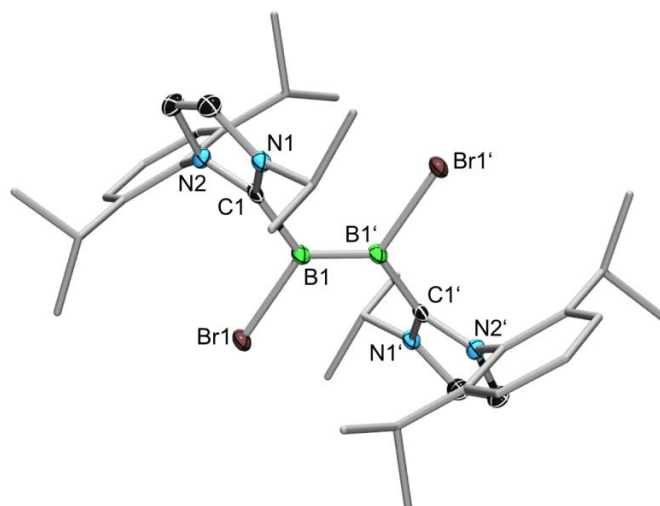
Das UV/Vis-Spektrum von **9**, welches ebenfalls in Pentan aufgenommen wurde, ist nahezu identisch zum Absorptionsspektrum von Diborin **8** (Abbildung 22). Es kann also davon ausgehen werden, dass beide Verbindungen eine sehr ähnliche elektronische Struktur aufweisen.



**Abbildung 22** UV/Vis-Spektren von  $B_2SI\text{Dep}_2$  (**8**) und  $B_2SI(\text{DipMes})_2$  (**9**) gemessen in Pentan bei Konzentrationen von  $3.0 \cdot 10^{-5}$  M (**8**) und  $1.2 \cdot 10^{-5}$  M (**9**).

### 1.5 Reduktion von $B_2Br_4I(\text{Dip}^i\text{Pr})_2$ (**5a**)

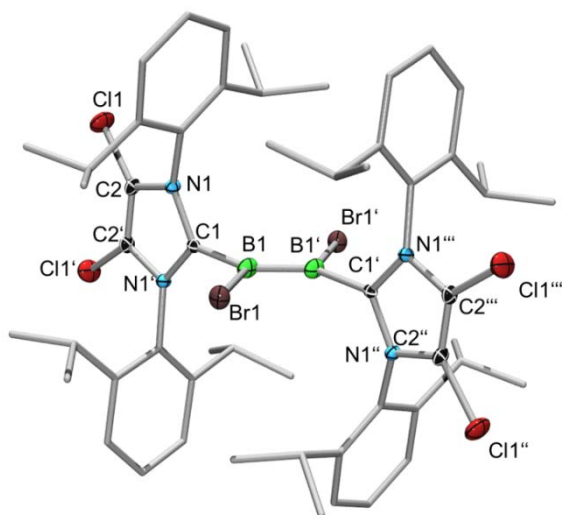
Die Reduktion von  $B_2Br_4I(\text{Dip}^i\text{Pr})_2$  (**5a**) mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid zur Darstellung des Diborins scheiterte wie bereits die analoge Reaktion von **3a**. Wurden hingegen nur zwei Äquivalente Natriumnaphthalid eingesetzt, so war es möglich, einen Farbumschlag von beige nach violett zu beobachten. Die Reaktionslösung zeigte eine neue Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei 20 ppm. Bei der anschließenden Entfernung des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan konnte jedoch kein analysenreines Produkt erhalten werden. Der Versuch, die Verbindung durch die Verwendung von Kaliumgraphit als Reduktionsmittel darzustellen, gelang allerdings nur soweit, dass die Reaktionslösung die Bildung von **12** ohne andere Nebenprodukte zeigte. Eine Isolierung von **12** gelang hierbei jedoch nicht. Trotz der Schwierigkeiten in der analysenreinen Darstellung von **12** war es möglich, einen Strukturbeweis durch röntgendiffraktometrische Messungen zu erhalten. Die Struktur im Festkörper zeigt die erwartete Bildung des Diborens durch reduktive Entfernung von zwei Bromiden (Abbildung 23). Die Bindungsparameter liegen hier im gleichen Bereich wie die Bindungslängen und -winkel des literaturbekannten  $B_2Br_2IDip_2$ .<sup>[20]</sup>



**Abbildung 23** Festkörperstruktur von **12**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ellipsoide der Ligandensphäre nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.544(3), B1–C1 1.565(2), B1–Br1 2.0446(17), C1–B1–B1' 128.80(18), Br1–B1–B1' 121.00(16), C1–B1–Br1 110.19(10).

## 1.6 Reduktion von $B_2Br_4IDip^{Cl}_2$ (**6a**)

Die Substitution der Carben-Rückgratprotonen durch elektronegative Gruppen war ebenfalls von besonderem Interesse. Allerdings gelang die Synthese nur bedingt, da viele benötigte Edukte entweder nicht zugänglich waren oder einen hohen, präparativen Aufwand verlangten. Es war allerdings möglich, ein Carben zu synthetisieren, welches ein chloriertes, ungesättigtes Rückgrat besitzt und so einen potentiell elektronenziehenden Einfluss auf die  $B\equiv B$ -Einheit haben sollte. Nach Synthese des  $IDip^{Cl}$ -stabilisierten Addukts **6a** wurde versucht, dieses mit Natriumnaphthalid zu reduzieren. Statt der reduktiven Abspaltung von Bromiden, welche mit den Natriumionen des Reduktionsmittels NaBr bilden, kam es auch zu Radikalreaktionen mit dem Carbenrückgrat und damit zu Bildung von NaCl. Es war somit nicht möglich, eine B–B-Dreifachbindung durch Reduktion mit Natriumnaphthalid darzustellen. Aus diesem Grund wurde versucht durch Variation des Reduktionsmittels  $B_2IDip^{Cl}_2$  zu synthetisieren. Mit Hilfe von Kaliumgraphit konnte die beschriebene Radikalreaktion zwar unterdrückt werden, allerdings reichte das Reduktionspotential nicht aus, um eine  $B\equiv B$ -Dreifachbindung zu bilden. Es wurde lediglich die Bildung von Diboren **13** im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum mit einer Resonanz bei 23 ppm beobachtet. Die anschließende Aufarbeitung des Reduktionsansatzes führte jedoch nicht zur analysenreinen Darstellung von **13**. Es gelang allerdings, einzelne Einkristalle aus den Kristallisationsansätzen zu gewinnen, die zur Strukturbestimmung durch Röntgendiffraktion geeignet waren.



**Abbildung 24** Festkörperstruktur von **13**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Arylreste nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.564(4), B1–C1 1.585(4), B1–Br1 2.009(3), C1–N1 1.365(2), N1–C2 1.388(4), C2–Cl1 1.6941(19), C1–B1–B1' 124.6(3), C1–B1–Br1 111.85(18), Br1–B1–B1' 123.5(3).

Der Strukturvergleich von **13** mit dem literaturbekannten Diboren **XXIV** zeigt den Einfluss des Chlorsubstituenten auf das zentrale Strukturmotiv im Sinne einer leichten Bindungsaufweitung der B–B- sowie der B–C-Bindungen in **13** und einer Verkürzung der B–Br-Bindungen um jeweils ca. 2 pm. Im Gegensatz dazu wird die Elektronenverteilung im NHC-Ring durch die Chlorsubstituenten nahezu nicht beeinflusst.

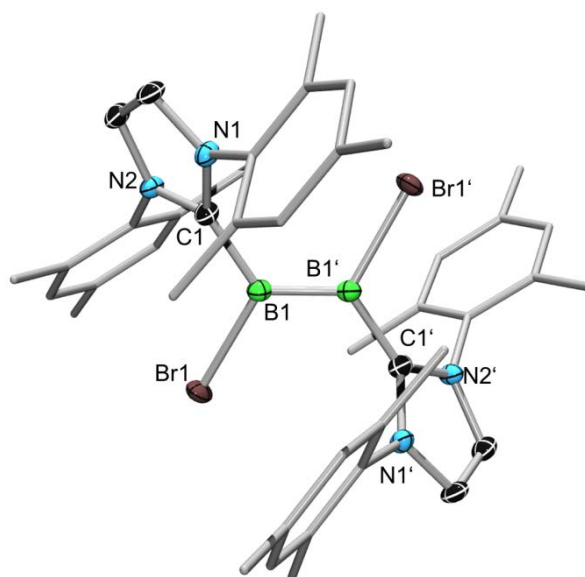
**Tabelle 3** Vergleich der Bindungsparameter von **XXIV** und **13**.

Bindungslängen [Å]	B–B	B–C <sub>Carben</sub>	B–Br	C–N	C <sub>Rückgrat</sub> –N	(C–C) <sub>Rückgrat</sub>
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIV)</b>	1.546(6)	1.569(6)	2.030(4)	1.370(4) 1.372(4)	1.382(5) 1.386(4)	1.323(5)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sup>Cl</sup><sub>2</sub> (13)</b>	1.564(4)	1.585(4)	2.009(3)	1.365(2)	1.388(4)	1.338(4)

Neben Kaliumgraphit wurden noch weitere Reduktionsmittel, wie Mg(I)-Anthracen und [Ti(N<sup>t</sup>BuPh)<sub>3</sub>] getestet. Dabei lieferte die Reduktion mit Mg(I) ein ähnliches Ergebnis wie die Reduktion mit Natriumnaphthalid. Die Reduktion mit Titan(III) lieferte wie bereits KC<sub>8</sub> nur die Diboren-Verbindung. Ein weiterer Nachteil des Titan(III)-Komplexes war zudem die gute Löslichkeit der oxidierten Titan(IV)-Verbindung in Hexan, die eine Trennung vom gewünschten Produkt erschwerte.

### 1.7 Reduktion von $B_2Br_4IMes_2$ (XXIX)

Wie in der Einleitung bereits diskutiert, war es nicht möglich, ein IMes-stabilisiertes Diborin zu isolieren.<sup>[31]</sup> Deshalb wurde versucht, das entsprechende Diboren durch Reduktion mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid zu synthetisieren. Während der Reaktionsführung konnte hierbei ein Farbumschlag von beige nach grün beobachtet werden. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte eine neue Verschiebung bei 31 ppm, die dem Diboren **14** zugeordnet werden konnte. Durch Extraktion mit Benzol und Waschen mit Pentan konnte ein grüner, jedoch nicht analysenreiner Feststoff isoliert werden. Durch mehrmalige Kristallisation konnten schließlich neben Zersetzungsprodukten des Diborens auch Einkristalle erhalten werden, die die Konstitution im Festkörper bestätigten (Abbildung 1).



**Abbildung 25** Konstitution im Festkörper von **14**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Ellipsoide der Arylreste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B1' 1.550(5), B1–C1 1.554(3), B1–Br1 2.030(3), C1–B1–B1' 126.3(3), C1–B1–Br1 112.30(17), Br1–B1–B1' 120.8(2).

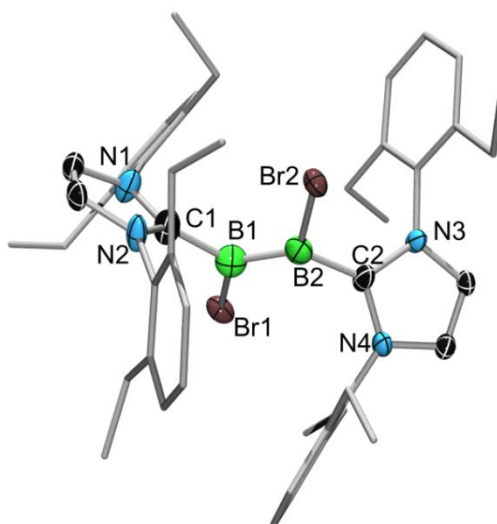
Die Struktur im Festkörper von **14** ist dabei nahezu identisch zu der Struktur des literaturbekannten  $B_2Br_2IDip_2$  (**XXIV**). Einzig die B–C-Bindung ist mit 1.554(3) Å leicht verkürzt (**XXIV**: 1.569(6) Å), was auf den geringeren sterischen Anspruch des Mes-Substituenten im Vergleich zum Dipp-Substituenten zurückzuführen ist.

Wie bereits die Synthesen der Diborene **11**, **12** und **13** zeigen, ist eine Isolierung hier nur schwer oder überhaupt nicht möglich. Auffällig ist dabei, dass dies vor allem für die NHC-substituierten Diborene gilt, deren Diborin-Analoga synthetisch nicht zugänglich sind.



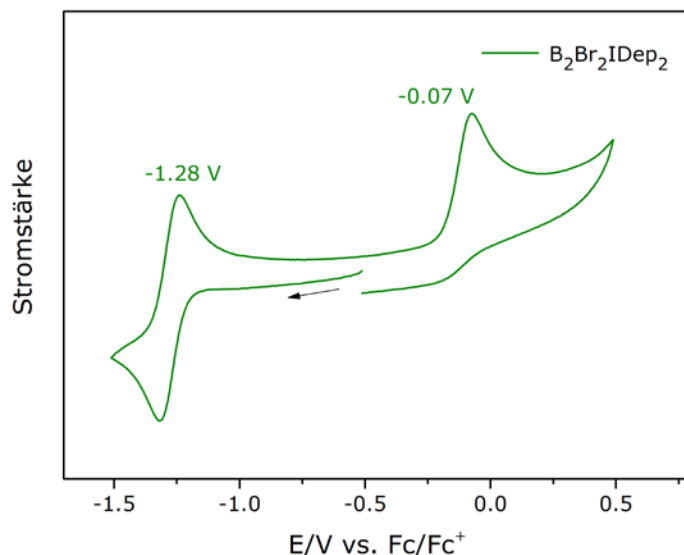
### 1.8 Reduktion von B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>IDep<sub>2</sub> (XXX)

Diborin **XXXII** konnte bereits erfolgreich durch Reduktion von **XXX** mit vier Äquivalenten Natriumnaphthalid dargestellt werden.<sup>[22]</sup> Wurde das IDep-stabilisierte Addukt mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid bei  $-78\text{ °C}$  umgesetzt, so kann im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die Entstehung eines Signals bei 22 ppm beobachten werden. Nach Extraktion mit Benzol und mehrmaligem Waschen mit Pentan konnte **15** als grüner Feststoff in 33 % Ausbeute erhalten werden. Im <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können jeweils ein Signalsatz für das B=B-stabilisierende IDep-Carben mit einer charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz für die Carben-Rückgratprotonen bei 6.14 ppm gefunden werden. Durch die Röntgendiffraktion eines aus Benzol erhaltenen Einkristalls wurde die Konstitution im Festkörper von **15** bestimmt (Abbildung 26). Diboren **15** weist einen Bor-Bor-Abstand von 1.516(9) Å und B-C-Abstände von 1.575(8) und 1.568(7) Å auf. Diese sind erwartungsgemäß deutlich verlängert zu den Bindungslängen der analogen B≡B-Verbindung (**XXXII**: 1.484(3) und 1.488(3) Å).<sup>[20]</sup>



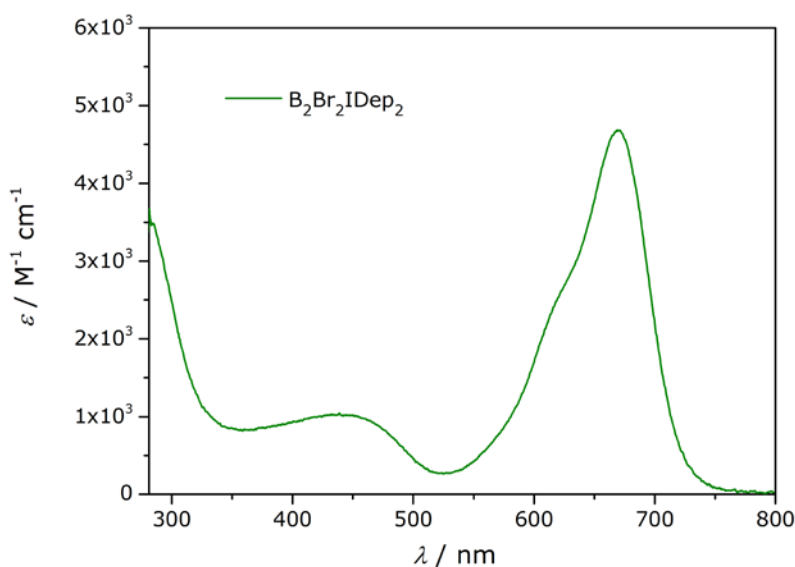
**Abbildung 26** Festkörperstruktur von **15**. Alle für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.516(9), B1–C1 1.575(8), B2–C2 1.568(7), B1–Br1 2.048(7), B2–Br2 2.080(7), C1–B1–B2 125.0(5), C2–B2–B1 128.4(6), Br1–B1–B2 119.8(4), Br2–B2–B1 120.2(4), C1–B1–Br1 114.5(4), C2–B2–Br2 111.3(4).

Cyclovoltammetrische Messungen zeigen einen reversiblen Redoxprozess bei  $-1.28\text{ V}$  und eine irreversible Redoxwelle bei  $-0.07\text{ V}$  (Abbildung 27). Verglichen mit den Redoxprozessen des IDip-stabilisierten Diborens (**XXIV**) ( $-1.32\text{ V}$ ,  $0.23\text{ V}$ ) ist der Potentialunterschied der beiden Redoxereignisse in **15** geringer.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 27** Cyclovoltammogramm von **15** in THF (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Das Absorptionsspektrum von **15** zeigt ein globales Absorptionsmaximum bei 669 nm und ein weiteres Maximum bei 445 nm (Abbildung 28). Ein Vergleich mit dem literaturbekannten Diboren **XXIV**, welches Maxima bei 695 (Hauptbande), 456 und 380 nm aufweist, liefert eine hypsochrome Verschiebung von ca. 15 nm des Absorptionsspektrums von **15**. TD-DFT-Rechnungen, die zur Simulation des UV/Vis-Spektrum von **XXII** angefertigt wurden, ordnen der Hauptbande bei 695 nm elektronische Übergänge aus dem HOMO in die LUMO+2 bis LUMO+5 zu, wobei alle LUMOs ligandenzentriert sind.<sup>[20]</sup> Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Moleküle können damit dem Absorptionsmaximum bei 669 nm ebenfalls HOMO-LUMO+n-Übergänge zugeordnet werden.



**Abbildung 28** UV/Vis-Spektrum von **15** in Benzol ( $c = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ).

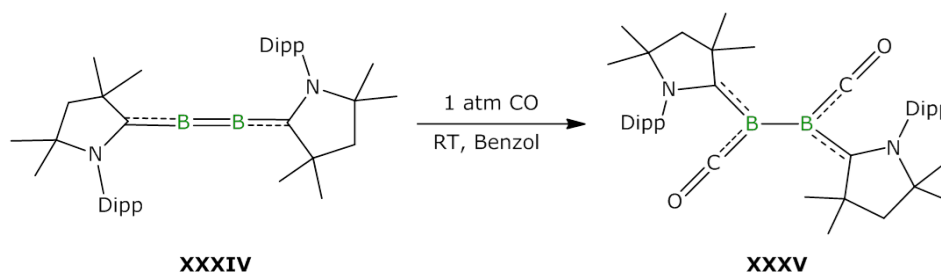
## 2. Reaktivitätsstudien von Diborinen

Es war im Rahmen dieser Arbeit möglich, neben den bereits bekannten IDip- und IDep-stabilisierten B–B-Dreifachbindungssystemen (**XXIII**, **XXXII**) und dem Diborakumulen (**XXXIV**) noch drei weitere Vertreter (**7**, **8** und **9**) dieser Verbindungsklasse herzustellen. Die strukturellen Unterschiede wurden bereits eingängig diskutiert, ob sich diese jedoch auch auf die Reaktivität ausüben, war bis dahin jedoch nicht bekannt. Aus diesem Grund wurden neben weiteren Untersuchungen zur Reaktivität des Diborins **XXIII** auch die Vertreter **7** und **8** durch Reaktion mit verschiedenen Substraten, wie u.a. kleinen Molekülen, Chalkogenverbindungen oder Metallkationen auf ihre Reaktivität untersucht und miteinander verglichen.

### 2.1 Reaktivität gegenüber CO

#### 2.1.1 Reaktionen mit CO-Gas

Die Reaktion von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit Kohlenstoffmonoxid wurde bereits 2013 von *Braunschweig et al.* untersucht. Während der Umsetzung mit einem Überschuss an CO kam es hierbei zur reduktiven Kupplung von vier CO-Molekülen und der Ausbildung eines lactonartigen Strukturmotivs (siehe Seite 9).<sup>[26]</sup> Das danach synthetisierte  $B_2CAAC_2$  reagierte hingegen unter Addition von je einem CO-Molekül an jede Boreinheit unter Ausbildung eines Bis(boraketens) mit einer charakteristischen  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von  $-22.1$  ppm (Schema 11).<sup>[46]</sup>

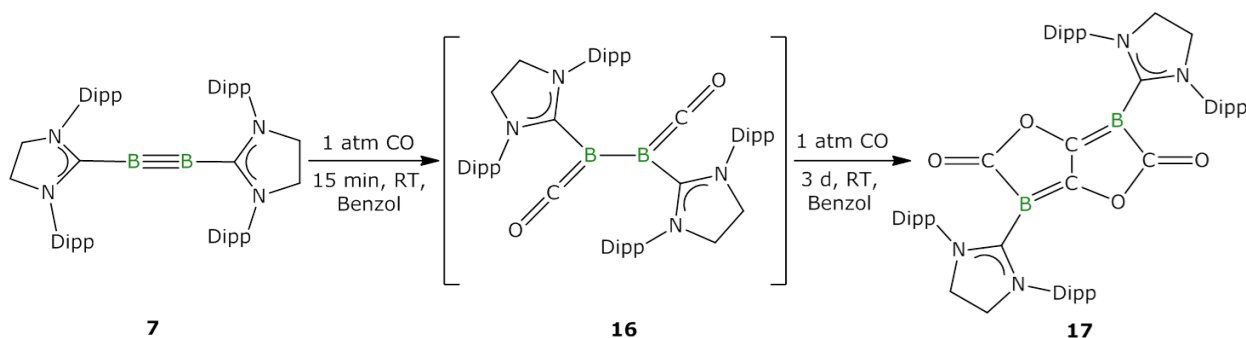


**Schema 11** Darstellung des Bis(boraketens) **XXXV** durch Umsetzung von  $B_2CAAC_2$  (**XXXIV**) mit CO.

Infolge der Addition der CO-Moleküle kommt es zur Bor–Bor-Bindungsaufweitung von  $1.489(2)$  Å auf  $1.744(2)$  Å und damit zur Erniedrigung der Bindungsordnung auf 1. Der Grund dieses Phänomens ist eine  $\pi$ -Rückbindung in das CO-Fragment ausgehend vom Boratom. Die resultierende ketenartige Struktur ist in den Bindungsparametern erkennbar. Die Dreifachbindung des CO-Fragments ist mit  $1.173(2)$  Å zu einer Doppelbindung verlängert, der B–C-Abstand hingegen ist auf  $1.477(2)$  Å verkürzt. Dies spiegelt sich auch im Infrarot-Spektrum der Verbindung wider, in welchem eine charakteristische CO-Streckschwingung bei  $1928\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden konnte. Der Vergleich mit der CO-Streckschwingung bei  $2249\text{ cm}^{-1}$  des von *Willner* beschriebenen  $[(C_3F_7)_3B-CO]$ -Moleküls, in dem vom

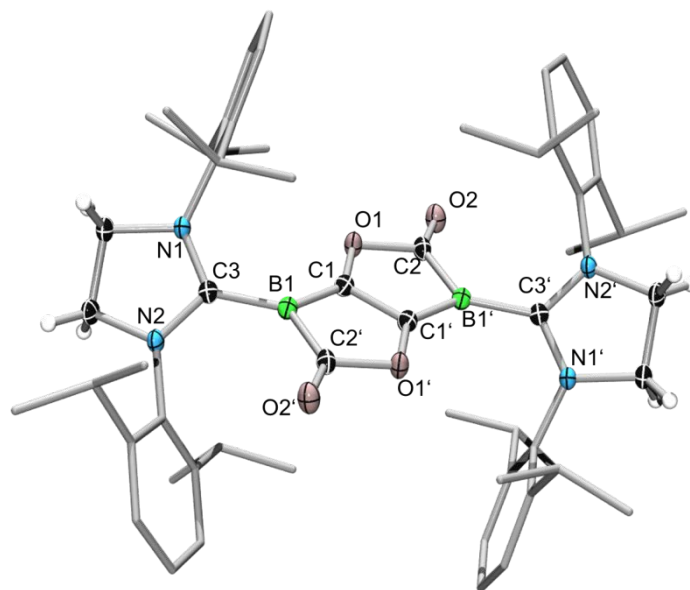
elektronenarmen Borzentrum keinerlei  $\pi$ -Rückbindung möglich ist, zeigt eine Verschiebung zu niedriger Energie.<sup>[49]</sup> Dies bestätigt die These der Rückbindung in **XXXV** und die damit verbundene Schwächung der CO-Bindung.

Die Reaktion von  $B_2SIDip_2$  (**7**) mit 1 atm CO bei Raumtemperatur führte zum sofortigen Farbumschlag von rot nach gelb. Im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum konnte die Bildung von zwei neuen Resonanzen bei  $-28.9$  ppm (**16**, Hauptsignal) und  $-2.4$  ppm (**17**) beobachtet werden. Wurde die Reaktionsmischung unter CO-Atmosphäre für weitere drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, so konnte im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum das Verschwinden des Signals bei  $-28.9$  ppm beobachtet werden, während sich die Resonanz bei  $-2.4$  ppm intensivierte (Schema 12). Beide Resonanzen konnten bereits bei den Reaktionen von **XXIII** ( $-3.6$  ppm) und **XXXIV** ( $-22.1$  ppm) mit CO beobachtet werden und lieferten erste Hinweise für die Identifizierung der Produkte **16** und **17**.



**Schema 12** Reaktionsverlauf der Umsetzung von Diborin **7** mit CO.

Nach Entfernen der CO-Atmosphäre und des Lösungsmittels konnte **17** als analysenreiner Feststoff erhalten werden. Die NMR-Spektren ( $^{13}C$ ,  $^1H$ ) zeigen jeweils einen Signalsatz für die SIDip-Liganden mit charakteristischen Resonanzen bei 3.92 ppm für das Carbenrückgrat und einem Septett bei 3.00 ppm für die *Isopropyl*gruppen des Dipp-Restes im Protonenspektrum. Durch langsame Kristallisation aus einer Benzollösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Strukturaufklärung via Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Demnach kann die Verbindung **17** zweifelsfrei dem SIDip-stabilisierten Bis(boralacton) zugewiesen werden (Abbildung 29). Die Struktur im Festkörper zeigt ähnliche strukturelle Parameter wie Verbindung **XXVI** mit lediglich geringfügigen Abweichungen der Bindungslängen und -winkel. Auch die  $C_{\text{Carben}}-B$ -Bindungslängen stimmen in beiden Verbindungen überein. Ein Einfluss des Sättigungsgrades der Carbene ist in den Bis(boralactonen) **XXVI** und **17** somit nicht bemerkbar. Aufgrund der kurzen  $B-C$ - (1.450(2) Å, 1.579(2) Å, 1.5484(19) Å) und  $C-C$ -Bindungslängen (1.432(3) Å) kann auch hier von einem partiell delokalisierten  $\pi$ -System gesprochen werden (vgl. **XXVI**:  $B-C$  1.4507(18) Å, 1.5742(18) Å, 1.5471(18) Å und  $C-C$  (1.426(2) Å).

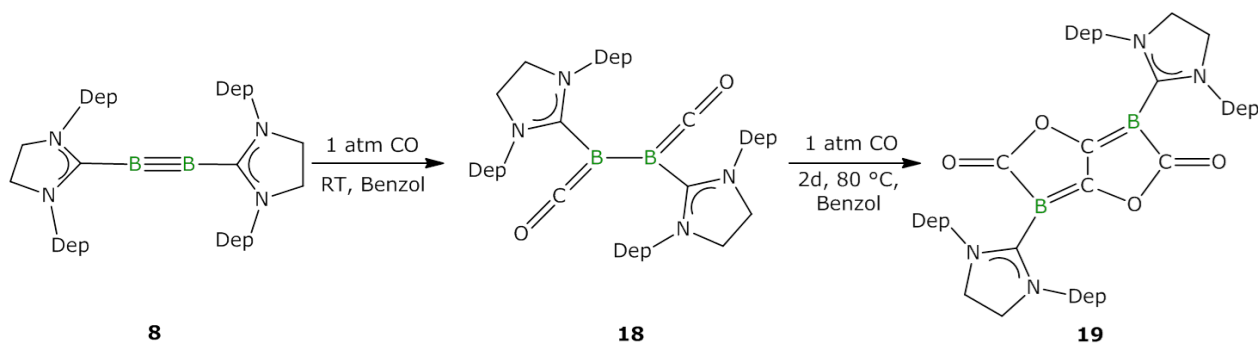


**Abbildung 29** Struktur im Festkörper von **17**. Alle Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Ellipsoide des Arylrestes des IDip-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C3–B1 1.548(2), B1–C1 1.450(2), C1–O1 1.394(2), O1–C2 1.432(2), C2–O2 1.213(2), C1–B1–C3 129.50(12), B1–C1–O1 138.25(12) C1–O1–C2 108.19(10).

Durch Wiederholung der Reaktion bei Raumtemperatur und anschließendem Kühlen der Reaktionsmischung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach 15 Minuten konnte der Reaktionsverlauf mit der Bildung von Verbindung **16** gestoppt werden. Durch Entfernen der CO-Atmosphäre und des Lösungsmittels im Vakuum sowie anschließender Extraktion mit Pentan konnte **16** als gelber Feststoff isoliert werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt einen Signalsatz für die Ligandensphäre des Bis(boraketens): ein Triplett und ein Dublett-Signal für die Protonen der Dipp-Aromatenprotonen bei 7.18 und 7.08 ppm, die charakteristischen Signale für das NHC-Rückgrat (3.35 ppm) und der CH-Gruppe des Isopropylrestes (3.28 ppm) sowie die beiden Dubletts (1.31 und 1.14 ppm) für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen, wobei eines der beiden Dublett-Signale nur sehr verbreitert detektiert wurde. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden neben den üblichen Signalen für den IDip-Liganden noch das stark verbreiterte Signal für den Carbenkohlenstoff des NHCs (186.4 ppm) und das Signal des quartären Kohlenstoffs der CO-Liganden (214.9 ppm) gefunden. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Resonanz bei  $1929\text{ cm}^{-1}$  für die CO-Streckschwingung. Diese ist vergleichbar mit der gefundenen CO-Streckschwingung in **XXXV** ( $1928\text{ cm}^{-1}$ ). Es kann also in **16** ebenfalls von einer  $\pi$ -Rückbindung des Bors in die CO-Liganden gesprochen werden, die zu einer Schwächung der CO-Bindung und damit zur Verschiebung der IR-Bande zu niedrigeren Energien führt. Da die CO-Streckschwingungen von **XXXV** und **16** nahezu identisch sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Rückbindung ähnlich stark ausgeprägt ist. Lediglich die Betrachtung der Grenzorbitale HOMO und HOMO–1 zeigt, dass in Verbindung **XXXV** die Elektronendichte stärker auf die Liganden

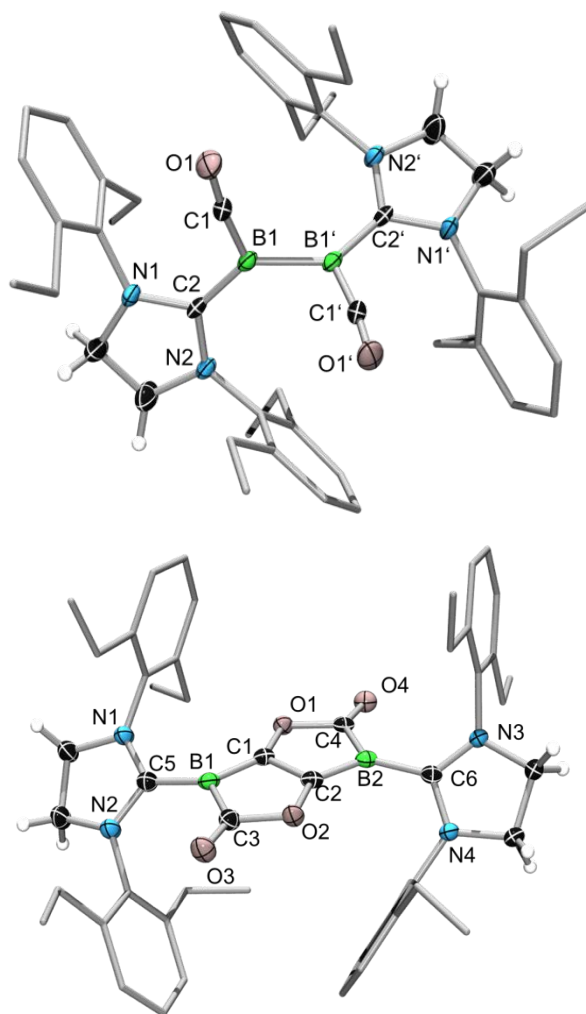
(hier CAAC) delokalisiert wird als in **16**. Stabilitätstests von Verbindung **16** in Festkörper sowie in Lösung durch NMR-Spektroskopie zeigten, dass **16** selbst bei tiefen Temperaturen nur wenige Stunden stabil war, weshalb die Bestätigung und Diskussion der Festkörperstruktur durch Einkristallstrukturanalyse nicht möglich war.

Wurde hingegen  $B_2SIDep_2$  (**8**) mit 1 atm CO bei RT umgesetzt, so konnte die Bildung einer neuen Verbindung (**18**) mit einer Resonanz bei  $-31.5$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (Schema 13).



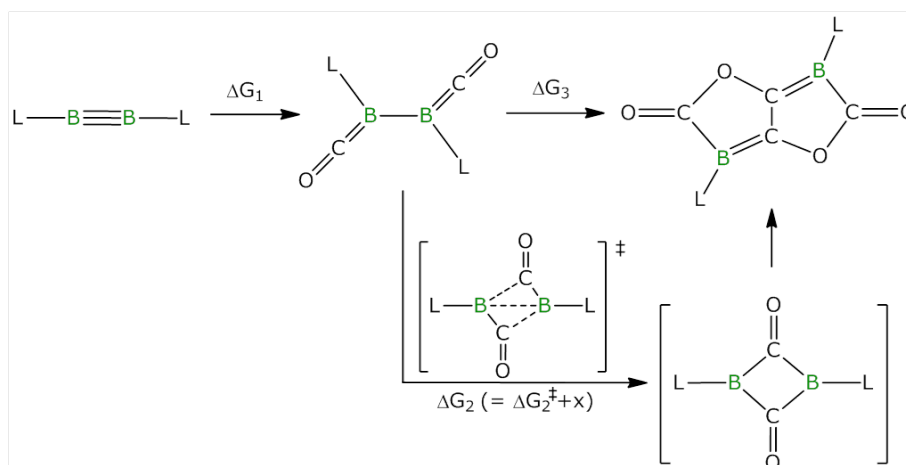
**Schema 13** Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $B_2SIDep_2$  (**8**) mit CO.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Pentan konnte ein gelber Feststoff in 86 % Ausbeute erhalten werden. Die  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen wie bereits im Fall der Verbindung **16** je einen Signalsatz für die Carbenprotonen. Zusätzlich kann im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ein breites Signal für die CO-Kohlenstoffe bei 216.0 ppm gefunden werden. Neben dem Auftreten der CO-Streckschwingungen bei  $1939$  und  $1923\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum wurde die Bildung des Bis(boraketens) **18** schließlich durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 30 oben). Die genauere Betrachtung der Struktur im Festkörper zeigt eine erhebliche Aufweitung der B–B-Bindung von  $1.452(4)\text{ \AA}$  (in **8**) auf  $1.723(4)\text{ \AA}$ , welche damit als Bor–Bor-Einfachbindung vorliegt. Gleichzeitig verlängert sich der C1–O1-Abstand der Carbonylgruppe auf  $1.174(2)\text{ \AA}$ , während die neu geknüpfte B1–C1 mit  $1.448(3)\text{ \AA}$  im Rahmen einer B=C-Doppelbindung liegt. Dies steht im Einklang mit den Struktureigenschaften in **XXXV**, welche durch die Rückbindung des Borzentrums in die CO-Bindung bewirkt werden, und im Gegensatz zu den von *Willner* beschriebenen Bindungslängen des  $[(C_3F_7)_3B-CO]$ -Moleküls.<sup>[46, 49]</sup> Durch weiteres Erhitzen von Verbindung **18** auf  $80\text{ °C}$  unter CO-Atmosphäre konnte die Entstehung einer neuen Resonanz bei  $-2.5$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (Schema 13). Nach weiteren zwei Tagen bei  $80\text{ °C}$  war Verbindung **18** schließlich vollständig zu **19** umgesetzt. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, welche die Bildung des Bis(boralactons) **19** bestätigten (Abbildung 30 unten). Spektroskopische Untersuchungen stehen im Einklang mit den oben beobachteten Ergebnissen.



**Abbildung 30** Konstitution im Festkörper von **18** (oben) und **19** (unten). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur Ellipsoide der zur Diskussion relevanten Fragmente mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel für **18**: B1–B1' 1.723(4), B1–C1 1.448(3), C1–O1 1.174(2), B1–C2 1.507(3), O1–C1–B1 172.3(2), C1–B1–B1' 109.17(18), C1–B1–C2 115.81(17), C2–B1–B1' 134.21(18); für **19**: C5–B1 1.551(5), B1–C1 1.443(5), B1–C3 1.579(5), C1–O1 1.385(4), C1–C2 1.450(4), O1–C4 1.417(4), C5–B1–C1 131.6(3), C5–B1–C3 126.4(3), C3–B1–C1 101.4(3).

Zur näheren Erklärung der unterschiedlichen Reaktionssequenzen von **XXIII**, **XXXIV**, **7** und **8** mit CO wurden theoretische Studien in Kooperation mit *Dr. William Ewing* und *Dr. Alfredo Vargas* auf M05-2x/6-311G(d)-Niveau durchgeführt. Hierbei wurden die  $\Delta G$ -Werte für die Bildung des Bis(boraketens) und davon ausgehend für die Bildung des Bis(boralactons) für alle vier Vertreter berechnet (Schema 14). Zusätzlich wurde für die Bildung des Bis(boralactons) ausgehend von der Bis-CO-Zwischenstufe die Aktivierungsbarriere zur Bildung des zweifach verbrückenden CO-Komplexes berechnet, der laut Rechnungen ein wichtiges Intermediat in der Reaktionssequenz darstellt.



**Schema 14** Reaktionsfolge der CO-Reaktion ausgehend von den Diborinen **XXIII** (L = IDip), **7** (L = SIDip) und **8** (L = SIDep) sowie dem Diborakumulen **XXXIV** (L = CAAC; korrekte Ladungsverteilung nicht dargestellt).

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der berechneten Energien der verschiedenen Reaktionsschritte aller Diborin-Verbindungen und des Diborakumulens.

**Tabelle 4** Berechnete  $\Delta G$ -Energien in kcal/mol der CO-Reaktionssequenz

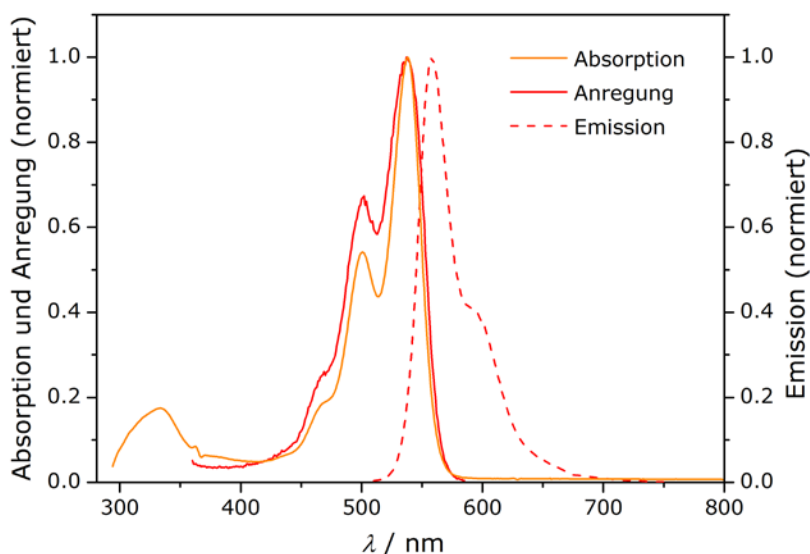
$B_2L_2$ mit L =	$\Delta G_1$	$\Delta G_2^\ddagger$	$\Delta G_2$	$\Delta G_3$
<b>IDip (XXIII)</b>	-27.8	+10.3	-17.3	-30.5
<b>SIDip (7)</b>	-29.6	+20.2	-14.7	-26.1
<b>SIDep (8)</b>	-29.7	+22.3	+9.5	-15.3
<b>CAAC (XXXIV)</b>	-34.1	+36.5	+23.8	-0.2

Die genauere Betrachtung der jeweiligen Energien zeigt eine klare Tendenz von **XXIII** zu **XXXIV** und erklärt somit die im Experiment beobachteten Ergebnisse. Während  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) direkt zum Bis(boralacton) reagiert, was durch den besonders niedrigen  $\Delta G_3$ -Wert sowie durch die geringe Aktivierungsenergie  $\Delta G_2^\ddagger$  bestätigt werden kann, findet im Falle des  $B_2CAAC_2$  (**XXXIV**) keine weitere Umsetzung zum Bis(boralacton) statt. Dies liegt vor allem an der hohen Aktivierungsbarriere  $G_2^\ddagger$  als auch an dem  $\Delta G_3$ -Wert nahe null.  $B_2SIDip_2$  (**7**) hingegen reagiert über die Zwischenstufe des Bis(boraketens) weiter zum Lacton **17**. Alle betrachteten freien Enthalpien sind hier negativ, was eine schrittweise exotherme Reaktion bedeutet und gleichzeitig die relativ geringe Stabilität des Bis(boraketens) **16** erklärt. Dahingegen kann eine analoge Reaktionssequenz mit  $B_2SIDep_2$  (**8**) nur durch Energiezufuhr durch Heizen auf 80 °C nach der Bildung des stabilen Bis(boraketens) **18** ablaufen. Der Grund dafür ist der endotherme Teilschritt der Bildung des CO-verbrückten Intermediats von +9.5



kcal/mol zusätzlich zu einem geringeren Betrag der freien Energie  $\Delta G_3$  ( $-15.3$  kcal/mol) verglichen mit 7.

Aufgrund der interessanten photophysikalischen Eigenschaften des literaturbekannten Bis(boralacton) **XXVI**, das neben thermochromen Eigenschaften im Sinne eines Farbwechsels von orange bei Raumtemperatur zu gelb bei  $-78$  °C auch Fluoreszenz mit einer Stokes-Verschiebung von 9 nm zeigt, sollte beispielhaft das SIDip-stabilisierte Bis(boralacton) (**17**) in Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Dr. Andreas Steffen* analysiert werden.<sup>[26]</sup>

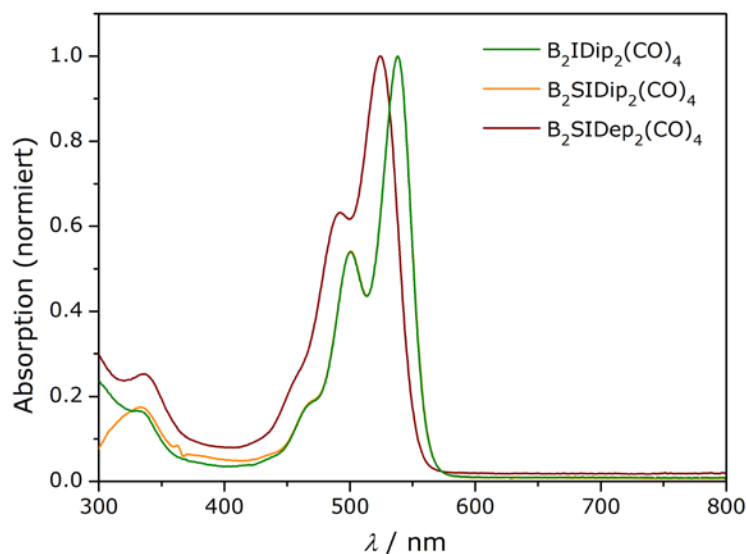


**Abbildung 31** Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenzspektrum von **17** in Toluol bei einer Konzentration von  $2.45 \cdot 10^{-7}$  M. Das Emissionsspektrum wurde nach Anregung bei 501 nm aufgenommen. Alle Spektren wurden anschließend auf 1 normiert.

Wie in Abbildung 31 ersichtlich, zeigt das Absorptionsspektrum von **17** ein absolutes Maximum bei 538 nm sowie zwei weitere lokale Maxima bei 333 und 501 nm mit einer Schulter bei 468 nm. Alle Messwerte sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zu den Maxima, welche in Verbindung **XXVI** gefunden wurden (**XXVI**: 338, 500 und 540 nm) und sind somit unabhängig vom Sättigungsgrad des jeweiligen NHC-Liganden. Das Anregungsspektrum ist identisch zum Absorptionsspektrum und liefert durch die Anregung bei 501 nm das spiegelbildliche Emissionsspektrum, welches ein Maximum bei 558 nm aufweist (**XXVI**: 549 nm). Die Stokes-Verschiebung beträgt 20 nm und ist demnach um 12 nm größer als im literaturbekannten IDip-stabilisierten Bis(boralacton) **XXVI**.

Um die Unabhängigkeit der Absorption vom jeweiligen NHC-Liganden zu verifizieren, wurden weitere Absorptionsspektren von dem SIDep-stabilisierten Bis(boralacton) **19** aufgenommen (Abbildung 32). Hier zeigt sich jedoch, dass in **19** das absolute Absorptionsmaximum bei 524 nm liegt und somit eine hypsochrome Verschiebung von 14 nm vorliegt. Dies lässt vermuten, dass durch die Verkleinerung der Reste am Arylliganden und der damit verbundenen Geometrieänderung ein größerer Einfluss auf die

elektronische Struktur erfolgt, als durch die Sättigung des Rückgrats des NHC-Liganden, was in einer Veränderung der Absorption resultiert.

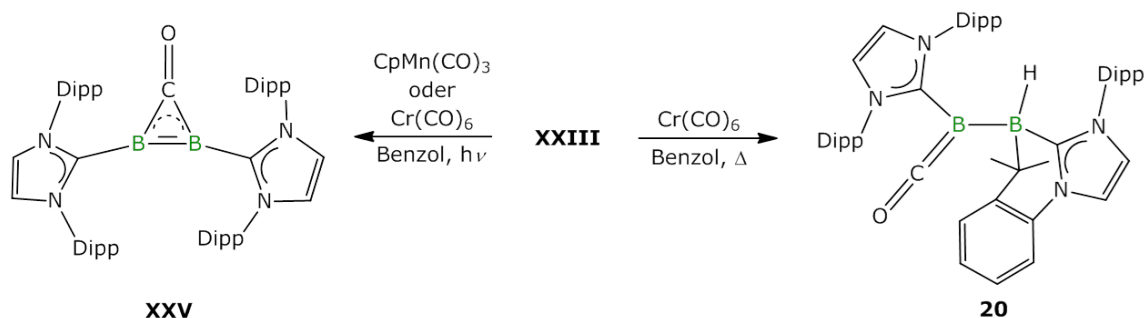


**Abbildung 32** Vergleich der Absorptionsspektren von den IDip- (**XXVI**), SIDip- (**17**) und SIDep- (**19**) stabilisierten Bis(boralactonen). Alle Spektren wurden in Toluol aufgenommen und die Absorptionsmaxima auf 1 normiert.

### 2.1.2 Reaktionen mit anderen CO-Quellen

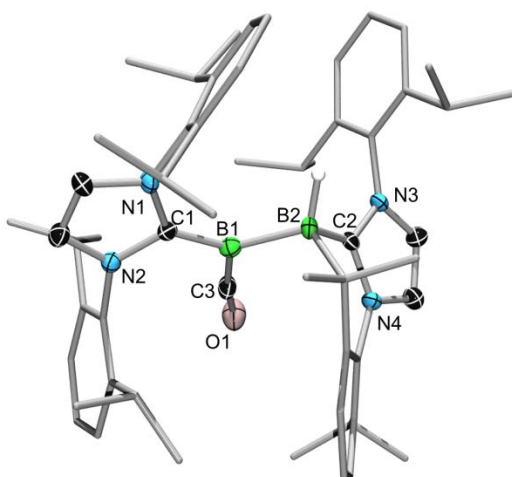
Wie *Dr. Jan Mies* bereits beweisen konnte, lieferte die Umsetzung von Diborin **XXIII** mit zwei Äquivalenten CO nicht die Bildung des Bis(boralactons), sondern die CO-verbrückte Verbindung **XXV** (*vide supra*).<sup>[26]</sup> Neben dem stöchiometrischen Arbeiten mit abgemessenen Gasvolumina geben auch verschiedene Carbonylkomplexe unter bestimmten Bedingungen stöchiometrische Mengen CO ab und können so als CO-Quellen fungieren.<sup>[50]</sup> Bekannte Beispiele sind hier das Cymantren  $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$  oder Chromhexacarbonyl, welche unter photochemischer oder thermischer Behandlung CO freisetzen. Die Menge an freigesetztem CO ist hierbei abhängig von den Reaktionsbedingungen. Eine wichtige Voraussetzung für die Nutzung dieser Substanzen als CO-Quellen ist, dass diese nicht mit dem Diborin reagieren bzw. die Reaktion des CO-Liganden bevorzugt stattfindet. Nach Umsetzung von **XXIII** mit einem Äquivalent Cymantren in Benzol und anschließender Bestrahlung der Probe für eine Stunde konnte die Entstehung eines neuen Signals im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei ca. 18 ppm beobachtet werden. Wurde die Reaktionszeit auf 90 Minuten verlängert, so war im NMR-Spektrum ein vollständiger Umsatz des Edukts zu vermerken. Eine versuchte Isolierung des Produkts zeigte jedoch, dass neben der Bildung des Produktes bei 18 ppm noch weitere Signalsätze im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum detektiert wurden, welche auf Zersetzung hindeuteten. Das erhaltene Hauptprodukt konnte dennoch durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten dem von *Mies* beschriebenen, verbrückenden CO-Komplex **XXV** zugeordnet

werden. Ein analoges Ergebnis konnte bei der Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) unter photochemischen Versuchsbedingungen beobachtet werden, wobei die Reaktion in Benzol sehr unselektiv verlief. Auf eine Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde in beiden Fällen verzichtet, da das entstehende Produkt bereits literaturbekannt war (Schema 15).



**Schema 15** Photochemische und thermische Reaktion von Diborin **XXIII** mit Cymantren und Chromhexacarbonyl.

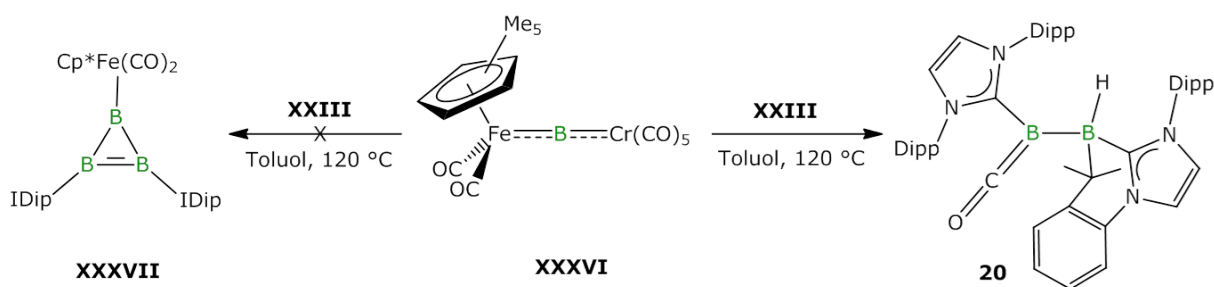
Unter thermischen Reaktionsbedingungen reagierte das Diborin **XXIII** mit einem Äquivalent Chromhexacarbonyl in Toluol unter Bildung eines neuen Produktes mit zwei Resonanzen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum bei  $-21.4$  und  $-32.6$  ppm (Schema 15). Je nach Temperatur verlief die Reaktion innerhalb von zwei Stunden bei  $120$  °C oder sehr selektiv bei  $100$  °C über fünf Tage. Nach Extraktion mit Pentan und mehrmaliger Kristallisation wurde das Produkt **20** analysenrein in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls (Abbildung 33).



**Abbildung 33** Festkörperstruktur von **20**. Alle für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.777(4), B1–C1 1.522(4), B1–C3 1.435(4), C3–O1 1.187(3), B2–C2 1.596(4), B2–H 1.14(2), C1–B1–B2 133.5(2), C3–B1–B2 110.7(2), C1–B1–C3 115.7(2), B1–C3–O1 168.7(3), B1–B2–H 111.8(13), B1–B2–C2 111.8(2). H–B2–C2 105(6).

Die Struktur im Festkörper zeigt die Koordination eines CO-Moleküls an ein Borfragment, während das zweite Borzentrum in die CH-Bindung eines *Isopropylrestes* des Liganden inseriert. Der B–B-Abstand verlängert sich dabei auf 1.777(4) Å und liegt damit im Bereich einer Bor–Bor-Einfachbindung. Die nähere Betrachtung der Bindungslängen des BCO-Fragments spiegelt den Einfluss der  $\pi$ -Rückbindung vom Borzentrum in die CO-Gruppe wider. Während die B–C-Bindung mit 1.435(4) Å sehr kurz ist (vgl. **18**: 1.448(3) Å), beträgt die C–O-Bindung 1.187(3) Å und ist damit länger als in dem von *Willner* beschriebenen [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>B–CO]-Molekül (C–O 1.105(5) Å).<sup>[49]</sup> Mithilfe der Schwingungsspektroskopie kann dies ebenfalls bestätigt werden. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1882 cm<sup>-1</sup>, welche im Vergleich zu der des [(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>B–CO]-Moleküls um 367 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist und damit die starke Rückbindung vom Borzentrum in die CO-Einheit beweist (*vide supra*). Im Vergleich zu den Bis-CO-Verbindungen **XXXV**, **16** und **18** (1928 cm<sup>-1</sup> für **XXXV** und **16**, 1923 und 1936 cm<sup>-1</sup> für **18**) wird die CO-Bindung in **20** noch weiter geschwächt, was in einer bei kleinerer Energie auftretenden Streckschwingung (1882 cm<sup>-1</sup>) resultiert und auf eine stärkere Rückbindung in **20** hindeutet. Die durch die CH-Insertion des zweiten Boratoms entstandene BH-Einheit kann ebenfalls schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Im IR-Spektrum wird hierfür eine Bande bei 2312 cm<sup>-1</sup> gefunden, welche im erwarteten Bereich für symmetrische Streckschwingungen terminaler BH-Einheiten liegt.<sup>[51]</sup> Das durch die CH-Aktivierung nun vierbindige Boratom liegt tetraedrisch koordiniert vor, was die gefundenen Winkel um das Boratom von durchschnittlich 109° bestätigen. Um den genauen Mechanismus der Reaktion klären zu können, bedarf es quantenmechanischer Rechnungen, allerdings ist sehr wahrscheinlich, dass durch den Angriff des CO-Moleküls an das Boratom B1 das Boratom B2 intermediär als Borylen fungiert und so die CH-Aktivierung des *Isopropylrestes* initiiert. Dieser postulierte Mechanismus steht im Einklang mit den von *Power* beobachteten Insertionsreaktion eines Borylen-Intermediats mit der Ligandensphäre des am Bor gebundenen Terphenyl-Liganden (Schema 2).

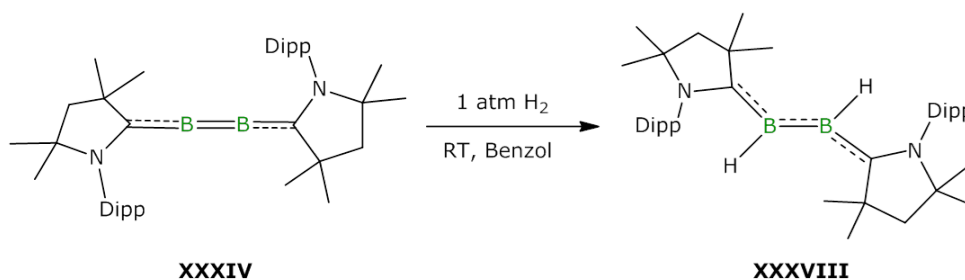
Diese Reaktivität des Diborins **XXIII** gegenüber CO-Quellen spielte eine wichtige Rolle bei thermischen Umsetzungen von Diborin **XXIII** mit reaktiven Metallkomplexen, welche Carbonylfunktionen tragen. So führte beispielsweise die Reaktion des Diborins mit dem Boridokomplex (**XXXVI**) nicht zur Bildung des Borirens **XXXVII**, sondern lediglich zur Zersetzung des Komplexes **XXXVI** und Bildung von **20** (Schema 16).<sup>[52]</sup>



**Schema 16** Reaktion bei 120 °C des Boridokomplexes **XXXVI** mit B<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Dip<sub>2</sub> (**XXIII**).

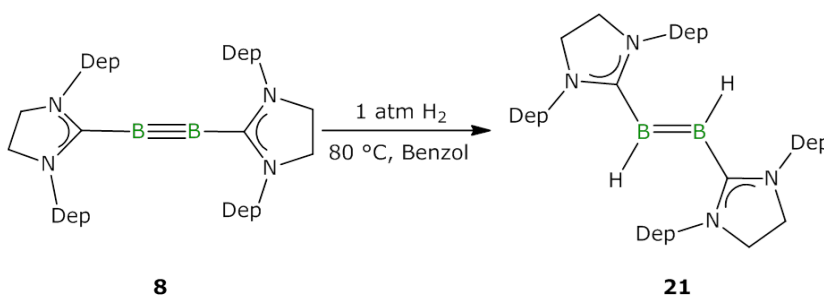
## 2.2 Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub>

Neben Kohlenstoffmonoxid sollte auch die Reaktivität der Diborine gegenüber Wasserstoff getestet werden. Wie bereits in Vorarbeiten beobachtet werden konnte, war eine Reaktion des Diborins **XXIII** mit molekularem Wasserstoff nicht möglich.<sup>[30]</sup> Durch die Reaktion des Diborakumulens **XXXIV** mit H<sub>2</sub> konnte allerdings ein CAAC-stabilisiertes Dihydrodiboren (**XXXVIII**) durch 1,2-Addition an die B<sub>2</sub>-Einheit generiert werden (Schema 17).<sup>[48]</sup> Das gebildete Produkt **XXXVIII** weist im Festkörper eine *trans*-Konformation auf. Die B–B-Bindungslänge beträgt 1.625(2) Å und ist verglichen mit **XXXIV** (1.489(2) Å) um ca. 14 pm aufgeweitet. Theoretische Untersuchungen zur Reaktionsfolge und Erklärung der *trans*-Konformation von **XXXVIII** wurden von *Dr. Mehmet Ali Celik* auf PCM-M05-2X/def2-TZVPP//def2-SVP+G<sub>corr.</sub>-Niveau durchgeführt. Diese postulieren eine Art *syn*-Addition des Wasserstoffs an die B–B-Bindung gefolgt von einer endothermen Isomerisierung mit einer freien Energie ΔG von 2.4 kcal/mol und der Bildung des *trans*-Produktes **XXXVIII**.



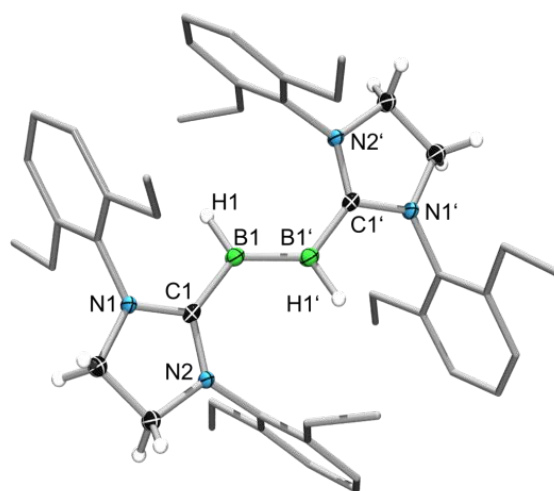
**Schema 17** Umsetzung des CAAC-stabilisierten Diborakumulens mit molekularem Wasserstoff.

Die Umsetzung des SIDip-stabilisierte Diborin **7** mit Wasserstoff führte wie bei B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) zu keiner Reaktion. Bei der Umsetzung von B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**) mit 1 atm Wasserstoff und Erhitzen auf 80 °C konnte nach einer Stunde bereits die Bildung einer neuen Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei 28 ppm beobachtet werden.<sup>[48]</sup> Nach weiteren 23 Stunden bei 80 °C konnte nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan ein violetter Feststoff (**21**) in 75 % Ausbeute isoliert werden (Schema 18).



**Schema 18** Bildung von **21** durch Umsetzung von Diborin **8** mit molekularem Wasserstoff.

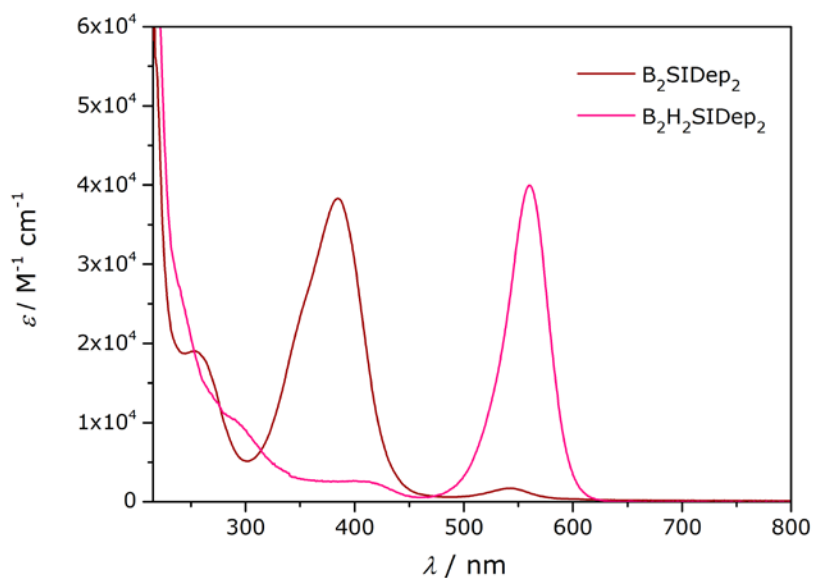
Neben der bereits beschriebenen Verschiebung im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigen sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR- als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Bildung eines neuen Signalsatzes für die Carbenliganden, was auf eine symmetrische Anordnung dieser hindeutet. Auffällig ist hierbei, dass die Integrale der beiden Multipletts (2.42–2.50 und 2.57–2.67 ppm) der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SIDep-Liganden 10 und 8 betragen. Da das Signal für Bor-gebundene Wasserstoffatome erwartungsgemäß sehr breit ist, wird vermutet, dass dieses mit einem dieser Signale überlappt. Deuterierungsexperimente konnten letztendlich die Addition eines Äquivalents  $\text{D}_2$  an die  $\text{B}\equiv\text{B}$ -Bindung bestätigen und das entsprechende Signal durch den Vergleich der Messungen im Protonenspektrum lokalisieren. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung wurden Einkristalle erhalten, die die NMR-spektroskopischen Beobachtungen bestätigen (Abbildung 34).



**Abbildung 34** Struktur im Festkörper von **21**. Die Ellipsoide der Arylreste wurden zur Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Alle restlichen Ellipsoide wurden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Die Bor-gebundenen Wasserstoffe konnten durch die Restelektronendichte lokalisiert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B1' 1.590(4), B–C 1.529(3), B1–H1 1.127(17), C1–B1–B1' 122.0(2), C1–B1–H1 111.3(10), H1–B1–B1' 126.6(10), N1–C1–C1'–N1' 180.0(2).

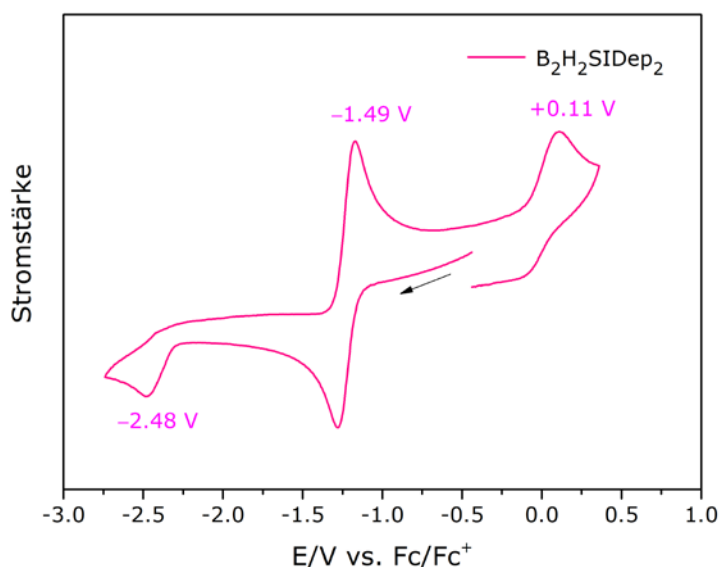
Die Konstitution im Festkörper zeigt die Addition des Wasserstoffs an die zentrale B–B-Einheit und die Bildung einer Bor–Bor-Doppelbindung mit *trans*-Konformation, was bereits im Falle des CAAC-stabilisierten Dihydrodiborens **XXXVIII** beobachtet werden konnte. Verglichen mit **8** ist die B–B-Bindung in **21** mit 1.590(4) Å, wie auch in **XXXVIII**, um ca. 14 pm (1.452(4) Å) verlängert und liegt im Rahmen einer B–B-Doppelbindung. Ebenso ist auch die B–C-Bindung mit einem Wert von 1.529(3) Å im Vergleich zum Diborin **8** (1.475(2) Å) verlängert. Die Ringebenen der NHC-Liganden im Dihydrodiboren **21** sind coplanar zueinander angeordnet und die Winkelsumme um das trigonal koordinierte B1-Atom beträgt  $\sim 360^\circ$ .

Das UV/Vis-Spektrum der violetten Verbindung **21** zeigt ein Maximum bei 560 nm und damit eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu Diborin **8** (385 nm) (Abbildung 35). Die Verschiebung der Absorption zu niedriger Energie konnte bereits in den Dibromdiborenen **10**, **15** und **XXIV** beobachtet werden (*vide supra*) und könnte durch die Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes von Diborin zu Dihydrodiboren erklärt werden. Auch bei der Reaktion des CAAC-Analogons wurde eine bathochrome Verschiebung der Absorption von Diborakumulen (**XXXIV**) zum Dihydrodiboren **XXXVIII** beobachtet.



**Abbildung 35** Absorptionsspektrum von **8** und **21**, gemessen in Hexan bzw. Pentan mit einer Konzentration von  $2.95 \cdot 10^{-5}$  M und  $6.93 \cdot 10^{-6}$  M (**21**).

Die Untersuchung der Verbindung auf ihr Redoxverhalten zeigt eine reversible Redoxwelle bei  $-1.49$  V sowie zwei weitere irreversible Redoxprozesse bei  $-2.48$  V und  $+0.11$  V (Abbildung 36). Ein Vergleich des Redoxverhaltens mit den Dibromdiborenen wie dem  $B_2Br_2SIDip_2$  (**10**) zeigt ein ähnliches Muster im Sinne einer irreversiblen und reversiblen Redoxwelle ( $-1.49$  und  $+0.11$  V). Ob es bei dem Redoxprozess bei  $-1.49$  V zu einer Reduktion oder Oxidation des Dihydrodiborens **21** kommt, konnte durch weiterführende Experimente noch nicht verifiziert werden. Vergleiche mit dem Redoxverhalten anderer Diborene lassen jedoch vermuten, dass es sich hierbei um die Oxidation von **21** handeln könnte.<sup>[15b, 47]</sup>



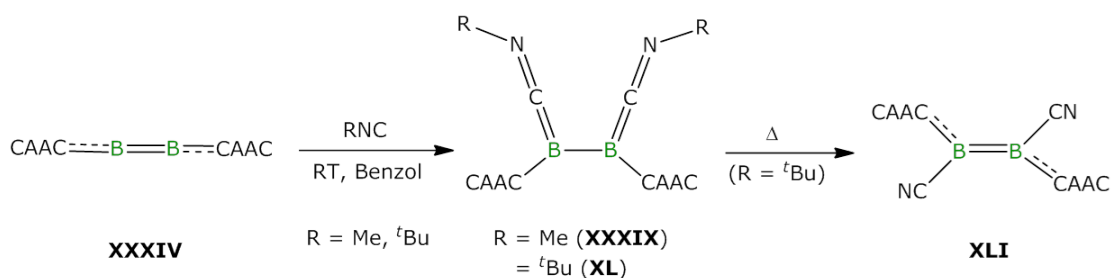
**Abbildung 36** Cyclovoltammogramm von **21** in THF (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

NBO-Analysen zum Hydridcharakter der Verbindungen **21** und **XXXVIII** ergeben Ladungen für das Wasserstoffatom H1 von  $-0.034$  und  $-0.048$ . Diese bestätigen zwar den Hydridcharakter der Bor-gebundenen Wasserstoffe, allerdings fällt dieser viel schwächer aus als im unsubstituierten Monoboran BH<sub>3</sub> ( $-0.104$ ). Die höhere Restelektronendichte von  $-0.048$  für das CAAC-stabilisierte Dihydrodiboran steht wiederum im Einklang mit der höheren  $\pi$ -Acidität des CAAC-Liganden, welcher die Elektronendichte am Borzentrum reduziert und so den B–H-Hydridcharakter fördert. Zusammengefasst zeigt das B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**) bei der Umsetzung mit Wasserstoff ein zum Diborakumulen vergleichbares Reaktionsverhalten. Dies bestätigt erneut, dass Diborin **8** Eigenschaften besitzt, die zwischen denen des IDip-stabilisierten Diborins (**XXIII**) und des Diborakumulens (**XXXIV**) eingeordnet werden können.

### 2.3 Reaktivität gegenüber Isonitrilen

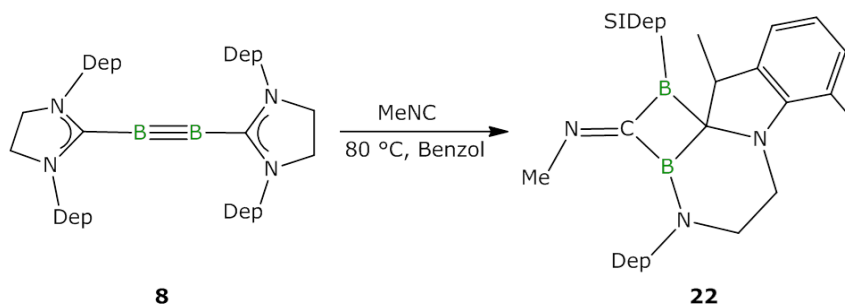
Aufgrund der Isolobalität von Kohlenmonoxid zu Isonitrilen sollten auch diese mit den Diborinen **XXIII**, **7** und **8** umgesetzt werden. Dies scheiterte jedoch mit dem IDip-stabilisierten Diborin **XXIII**, was bereits in Vorarbeiten beobachtet werden konnte.<sup>[30]</sup> Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum konnte nach Zugabe von Methyl-, *tert*-Butyl-, oder Toly-substituierten Isonitrilen kein Signal detektiert werden. 2015 untersuchte *Böhnke* die erfolgreiche Umsetzung des Diborakumulens mit den Isonitrilen MeNC und <sup>t</sup>BuNC und beobachtete die Bildung der Bis(boraketenimine) **XXXIX** und **XL** (Schema 19).<sup>[53]</sup> Durch weiteres Erhitzen des *tert*-Butyl-substituierten Bis(boraketenimins) (**XL**) kam es zur Abspaltung eines Isobutylradikals, welches zu Isobuten und Isobutan disproportionierte und zur Bildung des elektronenarmen Diborens **XLI** führte.





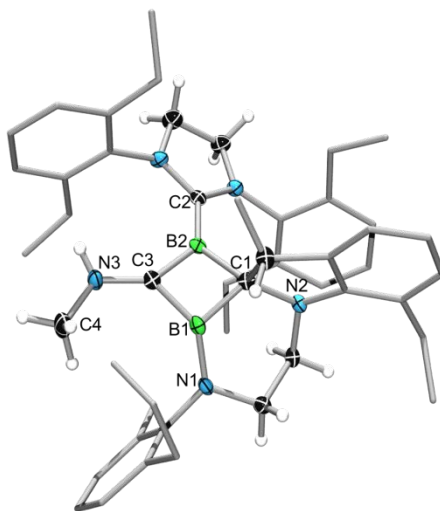
**Schema 19** Umsetzung des Diborakumulens **XXXIV** mit Isonitrilen und Bildung der Bis(boracetenimine) **XXXIX** und **XL**. Im Falle von Verbindung **XL** führt weiteres Erhitzen zur Bildung des Diborens **XLI**.<sup>[33]</sup>

Um die (gegenüber Diborin **XXIII**) gesteigerte Reaktivität des SIDep-stabilisierten Diborins (**8**) weiter zu verifizieren, wurde dieses ebenfalls mit Isonitrilen umgesetzt. Dabei lieferte die Umsetzung von **8** mit zwei Äquivalenten Methylisonitril in Benzol bei 80 °C die Bildung eines neuen Produktes mit Resonanzen bei 25 und 1.9 ppm im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum. Durch Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion des Reaktionsgemisches mit Hexan und anschließender Kristallisation konnte das Produkt **22** analysenrein erhalten werden (Schema 20).



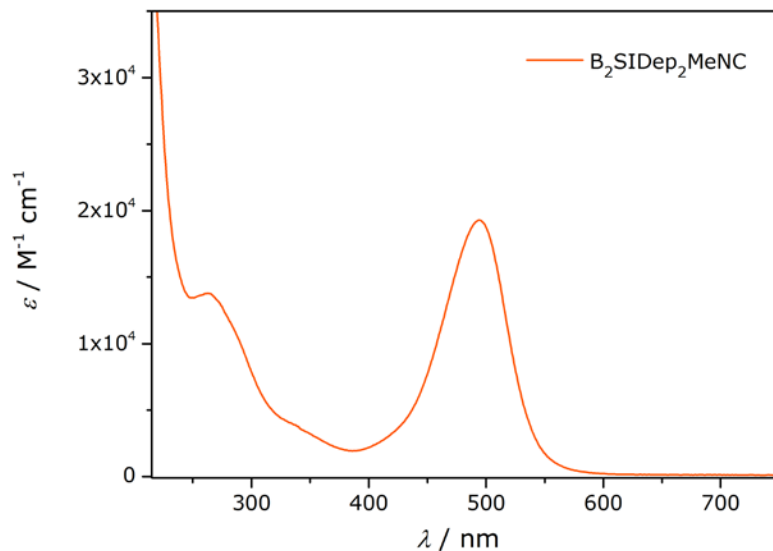
**Schema 20** Reaktion von Diborin **8** mit Methylisonitril.

Bereits NMR-spektroskopische Analysen weisen auf die Bildung eines unsymmetrischen Produktes hin, da die einzelnen Signalsätze sowohl im <sup>1</sup>H-NMR- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu einer Vielzahl von Signalen aufspalten. Schließlich konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Konstitution des Produktes bestimmt werden (Abbildung 37).

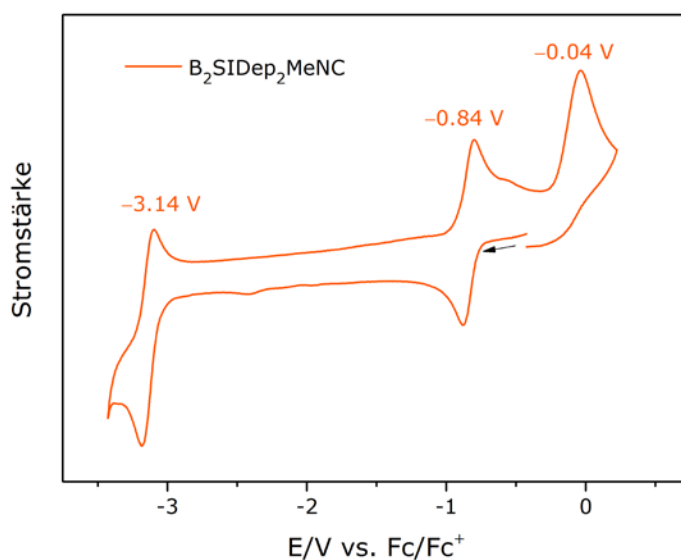


**Abbildung 37** Konstitution im Festkörper von **22**. Die für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N3–C3 1.369(5), C3–B2 1.494(5), C3–B1 1.520(5), B2–C2 1.563(4), B2–C1 1.646(5), C1–B1 1.566(5), B1–N1 1.425(5), B1–B2 1.963(6), C3–B2–C1 95.0(3), B2–C1–B1 75.3(2), C3–B1–C1 97.3(3), B2–C3–B1 81.3(3), C3–N3–C4 123.5(3).

Entgegen der zu erwarteten Bildung des Bis(boraketenimins), welches bei der Umsetzung des Diborakumulens **XXXIV** mit Isonitrilen gebildet wurde, führte die Reaktion von **8** mit Isonitrilen zur Bildung eines komplizierten Strukturmotivs. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist nicht geklärt und bedarf weiterer Studien. Sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass es im ersten Schritt zum Angriff des Methylisonitrils an ein Borfragment kommt (B2). Das so gebundene Bor kann eine Rückbindung zum Isonitril ausbilden, was sich an der Abwinkelung des Methylrestes und dem kurzen B2–C3-Abstand von 1.494(5) Å zeigt, und somit die B–B-Bindung formal schwächen. Das zweite Boratom wird damit intermediär zum Borylen (B1) und reagiert unter Ringerweiterung mit dem Imidazolring des gebundenen Carbens. Letztlich kommt es zur CH-Aktivierung eines Ethylrestes, dessen Proton an den Isonitril-Stickstoff wandert, und zur Bildung des oben gezeigten, kondensierten Ringsystems **22**. Bei näherer Betrachtung der Bindungsparameter fällt auf, dass der zentrale Vierring eine Schmetterlingsstruktur aufweist. Die B2–C3- (1.494(5) Å) und B1–C1-Abstände (1.566(5) Å) liegen dabei verglichen mit den B1–C3- (1.520(5) Å) und B2–C1-Abständen (1.646(5) Å) verkürzt vor und könnten auf einen dativen Bindungscharakter der B1–C3- und B2–C1-Bindungen hindeuten. Die B1–N1- als auch die C3–N3-Bindungen weisen mit Werten von 1.425(5) und 1.369(5) Å Doppelbindungscharakter auf und deuten auf eine partielle Ladungsseparierung hin. Aufgrund des besonderen Strukturmotivs und der Farbigkeit der Verbindung wurde diese weiterhin sowohl UV/Vis-spektroskopisch als auch elektrochemisch untersucht (Abbildung 38; Abbildung 39).



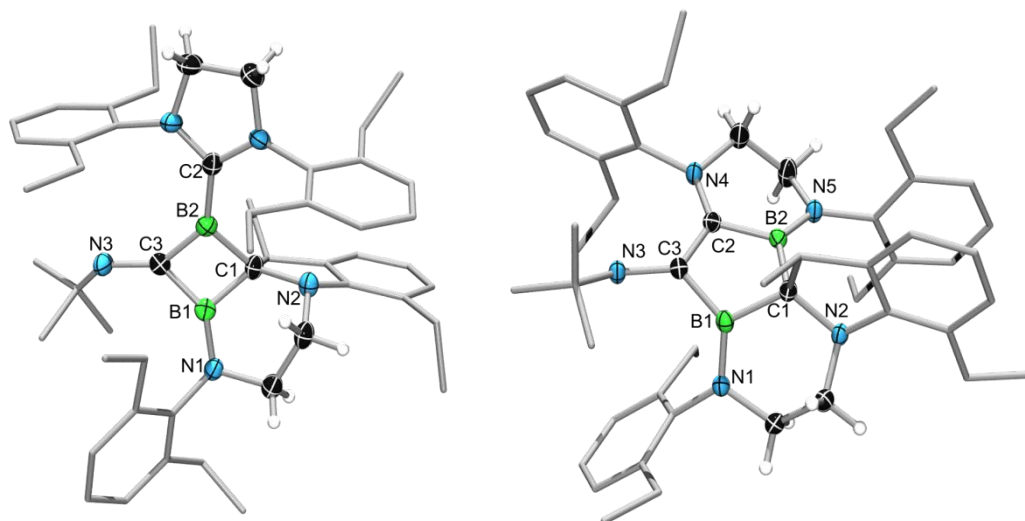
**Abbildung 38** Absorptionsspektrum der Verbindung **22** in Pentan ( $c = 3.56 \cdot 10^{-5}$  M).



**Abbildung 39** Cyclovoltammogramm von **22** in THF (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Das Absorptionsspektrum zeigt ein lokales Maximum bei 494 nm und absorbiert somit gegenüber  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) im langwelligeren Bereich. Weiterhin kann eine Schulterbande bei 263 nm gefunden werden. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **22** zeigt drei Redoxprozesse, welche referenziert auf das  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  Redoxpaar als Reduktionsprozesse klassifiziert werden können. Sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass die beiden Redoxwellen bei  $-0.84$  V und  $-0.04$  V die reversible bzw. irreversible Oxidation von **22** darstellen, wohingegen bei einem Halbstufenpotential von  $-3.14$  V eine reversible Reduktion stattfindet.<sup>[28a]</sup>

Verbindung **8** wurde zudem mit *tert*-Butylnitril umgesetzt. Eine Reaktionskontrolle durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie zeigte zwei Hauptsignale bei 22 und 1.2 ppm, die im gleichen Bereich wie die Resonanzen von **22** liegen. Durch Kristallisation aus Pentan konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei der Präparation der Kristalle unter dem Mikroskop konnten zwei ineinander verwachsene, leicht verschiedenfarbige Kristalle von zwei Produkten (**23** und **24**) erkannt werden, deren Konstitutionen anschließend determiniert werden konnte (Abbildung 40). Eine Trennung und vollständige Charakterisierung der Verbindungen gelang nicht.



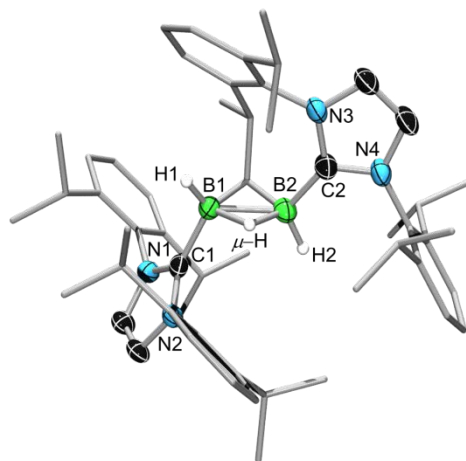
**Abbildung 40** Strukturen im Festkörper von **23** und **24**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Arylreste sowie der *tert*-Butylgruppen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel[°] für **23**: N3–C3 1.385(4), C3–B1 1.526(5), C3–B2 1.493(5), B2–C2 1.562(5), B1–C1 1.566(5), B2–C1 1.646(5), B1–N1 1.437(4), C1–N2 1.509(4), C3–B2–C1 95.2(3), B2–C3–B1 81.1(2), C3–B1–C1 97.2(3), B2–C1–B1 75.3(2); für **24**: N3–C3 1.4063(4), C3–B1 1.5677(5), B1–C1 1.5983(4), C1–B2 1.5952(5), B2–C2 1.5541(6), C2–C3 1.3821(6), B1–N1 1.4125(5), B2–N5 1.4004(5), C3–B1–C1 109.36(10), B1–C1–B2 92.09(9), C1–B2–C2 108.12(10), B2–C2–C3 110.41(10), C2–C3–B1 103.50(10).

Die Strukturen im Festkörper zeigen für Verbindung **23** einen zentralen Vierring, der sich durch die Insertion eines Boratoms in den Imidazolring zusammen mit der Verbrückung der Borzentren durch das Isonitril bildet. Zugleich wird eine Ethylgruppe des Arylrestes des NHCs aktiviert und es bildet sich ein Fünfring, welcher um ca.  $90^\circ$  verdreht auf dem zentralen Ring steht. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit denen von Verbindung **22** überein. Lediglich die C3–N3-Bindung des Isonitrils ist leicht verlängert, was dem sterisch anspruchsvollen Rest der *tert*-Butylgruppe geschuldet sein könnte. Im Gegensatz dazu kommt es in **24** zu der Insertion beider Borzentren in die Imidazolringe. Das Isonitril liegt verbrückend zwischen einem Borzentrum und dem ehemaligen Carbenkohlenstoff des

gegenüberliegenden NHC-Liganden und bildet einen zentralen Fünfring aus. Gleichzeitig kommt es wie bereits bei **23** zur CH-Aktivierung einer Ethylgruppe des Arylrestes und zur Entstehung eines zweiten fünfgliedrigen Cyclus. Insgesamt sind in diesem System vier cyclische Systeme aneinander gebunden. Nähere Betrachtung der Bindungslängen der anellierten Ringe zeigt, dass die Bindungen des zentralen Fünfrings im Bereich von Einfachbindungen liegen. Im Gegensatz dazu besitzen die gebildeten B–N-Bindungen Werte von 1.413(2) und 1.400(2) Å und liegen im Bereich von B–N-Doppelbindungen. Die C<sub>Carben</sub>–N-Bindungen (1.399(2) und 1.503(2) Å) sind verglichen mit den Bindungslängen des intakten NHCs (~1.382 Å) leicht verlängert.

## 2.4 Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren

Die Reaktion klassischer Brønsted-Säuren wie HCl mit Diborinen lieferte aufgrund der hohen Säurestärke lediglich die Zersetzung des Diborins. Durch den Einsatz von milden Protonierungsreagenzien, wie z. B. Triethylammoniumborat konnte hingegen das IDip-stabilisierte Diborin (**XXIII**) selektiv protoniert werden. Während der Reaktion von **XXIII** mit einem Äquivalent Triethylammonium(tetraphenyl)borat in THF bei Raumtemperatur konnte die Bildung drei neuer Resonanzen im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei –6.5, –25 und –32 ppm beobachtet werden, wobei dem Signal bei –6.5 ppm das Tetraphenylborat-Anion zugeordnet werden konnte. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts **25** zeigte ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, was auf die Bildung eines unsymmetrischen Produktes hindeutete.



**Abbildung 41** Struktur im Festkörper von **25**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Die Ellipsoide der Ligandensphäre, die Wasserstoffe der Carbenliganden sowie das Tetraphenylborat-Gegenion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–B2 1.884(7), B1–C1 1.618(6), B1–H1 1.07(3), B1–(μ-H) 1.41(4), B2–C2 1.589(6), B2–H2 1.08(4), B2–(μ-H) 1.31(4) C1–B1–H1 112.5(18), C1–B1–B2 117.0(3), H1–B1–B2 121.8(19).

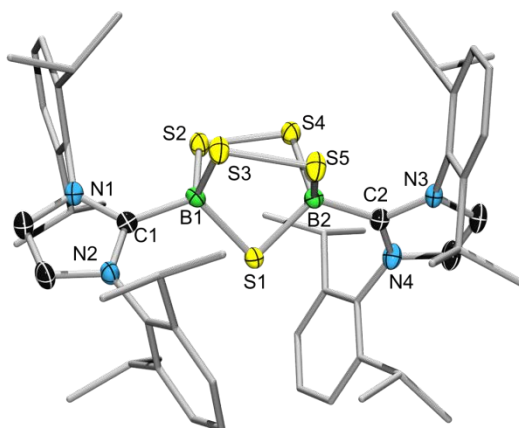
Durch Kristallisation aus einer THF/Pentan-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, die eine Bestimmung der Struktur von Verbindung **25** im Festkörper ermöglichten (Abbildung 41). Wie in der Kristallstruktur zu erkennen ist, wurde das Diborin **XXIII** einfach protoniert und liegt als Kation vor. Beide Boratome tragen je ein terminales sowie ein verbrückendes Wasserstoffatom, was durch IR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Das Spektrum zeigt ein sehr breites, starkes Signal bei  $2487\text{ cm}^{-1}$ , das der entsprechenden terminalen BH-Streckschwingung zugeordnet werden kann, und ein sehr starkes Signal bei  $1577\text{ cm}^{-1}$ , welches charakteristisch für die unsymmetrische Streckschwingung verbrückender B–H–B-Einheiten ist.<sup>[51]</sup> Eine nähere Betrachtung der Bindungslängen zeigt einen relativ langen B–B-Atomabstand von  $1.884(7)\text{ \AA}$ , was auf eine Bindungsdissoziation hindeutet. Die B–H-Bindungslängen betragen durchschnittlich  $1.08\text{ \AA}$  im Falle der endständigen und  $1.41(4)\text{ \AA}$  bzw.  $1.31(4)\text{ \AA}$  für die verbrückenden B–H-Bindungen. Dies zeigt, dass das verbrückende Wasserstoffatom unsymmetrisch zwischen den beiden Boreinheiten gebunden ist. Um den Reaktionsmechanismus näher zu erläutern, stehen noch quantenmechanische Rechnungen aus. Es wird allerdings vermutet, dass durch den Angriff des Protons die entstehende, reaktive Spezies direkt durch die Insertion in die CH-Bindung des *Isopropylrestes* abgefangen wurde.

## 2.5 Reaktivität gegenüber Chalkogenverbindungen

### 2.5.1 Reaktionen mit elementaren Chalkogenen

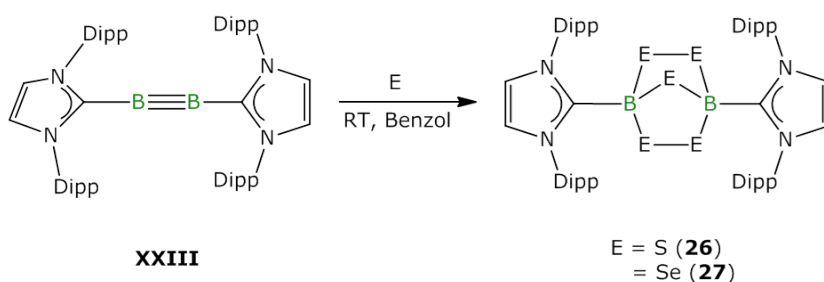
Aufgrund des Redoxverhaltens der Diborine, das sich im Falle vom  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) und  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**) durch seine Reduktionskraft mit Werten von  $-1.28\text{ V}$  und  $-1.05\text{ V}$  auszeichnete, lag es nahe diese mit Oxidationsmitteln umzusetzen. Als mögliche Reagenzien wurden elementare Chalkogene gewählt. Da bei der Umsetzung mit elementarem Sauerstoff oder Sauerstoffquellen lediglich Zersetzung beobachtet werden konnte, wurde auf die höheren Homologen dieser Hauptgruppe zurückgegriffen.

Die Umsetzung des Diborins **XXIII** mit elementarem Schwefel ( $\text{S}_8$  im Überschuss) in Benzol resultierte in einem sofortigen Farbumschlag von grün nach gelb.<sup>[29]</sup> Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan konnte ein hellgelber Feststoff (**26**) in 42 % Ausbeute isoliert werden (Schema 21). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produktes **26** zeigt ein Signal bei 3.1 ppm. Im  $^1\text{H}$ -NMR- und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist jeweils ein Signalsatz für die Carbenliganden zu beobachten. Charakteristische Signale sind dabei die im Protonenspektrum detektierten Resonanzen für das Carbenrückgrat bei 6.18 ppm sowie ein Septett bei 2.92 ppm für die CH-Gruppen des *Isopropylrestes*. Durch langsame Kristallisation aus einer gesättigten Hexanlösung konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Auswertung dieser Messung zeigte, dass fünf Äquivalente Chalkogen in die Bor–Bor-Bindung unter Ausbildung von drei Chalkogenbrücken insertierten und damit zu einer vollständigen Dissoziation der Bor–Bor-Dreifachbindung führten.



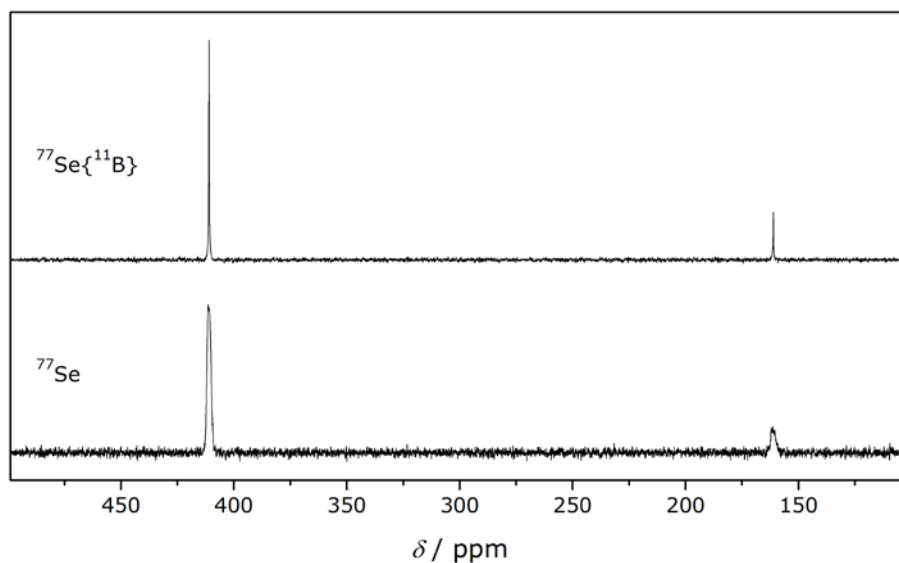
**Abbildung 42** Struktur im Festkörper von **26**. Alle für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.614(4), B2–C2 1.618(4), B1–S2 1.923(3), B1–S3 1.875(3), S2–S4 2.080(1), S3–S5 2.092(1), C1–B1–S1 115.1(2), C1–B1–S2 111.4(2), C1–B1–S3 106.1(2), B1–S2–S4–B2 13.4(2), B1–S3–S5–B2 13.9(1).

Die Reaktion von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit einem Überschuss an elementarem Selen in Benzol im Ultraschallbad zeigte einen Farbumschlag von grün nach braun, zusammen mit der Entstehung eines neuen Signals bei  $-9.4$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum. Die Reaktion erfolgte quantitativ und lieferte unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten Selen das Produkt (**27**), welches nach Abfiltrieren überschüssigen Selens analysenrein isoliert werden konnte (Schema 21).



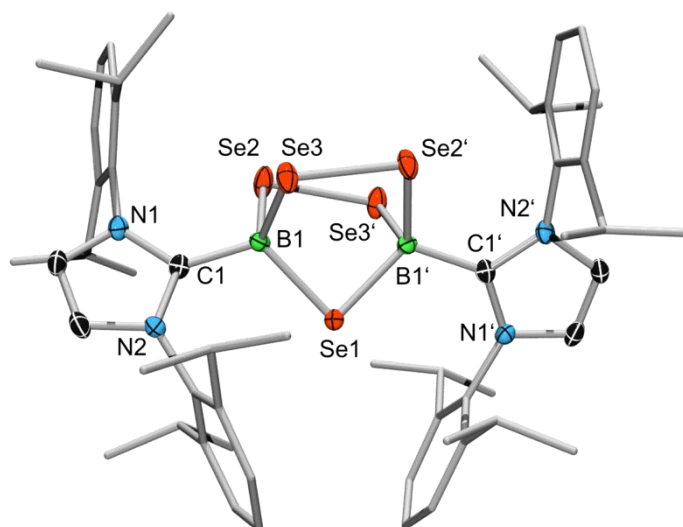
**Schema 21** Reaktion von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit den Chalkogenen (E) Schwefel und Selen unter Bildung der entsprechenden Pentachalkogenverbindungen **26** und **27**.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt einen Signalsatz für die Carbenliganden mit einem Singulett bei 6.32 ppm für das Rückgrat des NHCs sowie einem Septett bei 2.93 ppm für die CH-Gruppe des *Isopropylrestes*. Zusätzlich wurden  $^{11}B$ -gekoppelte und -entkoppelte  $^{77}Se$ -NMR-Spektren aufgenommen, welche den Quadrupol-Einfluss der Borkerne in direkter Nachbarschaft zu den Seleneinheiten verdeutlichten. Der durch die  $^{11}B$ -Entkopplung unterdrückte Quadrupoleinfluss resultiert wie in Abbildung 43 ersichtlich in einem Aufschärfen der beiden Signale bei 411 und 161 ppm.



**Abbildung 43** Vergleich des entkoppelten  $^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ - und gekoppelten  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **27**.

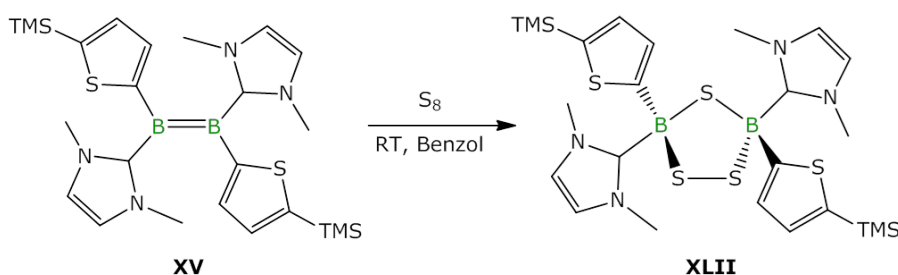
Durch Kristallisation aus einer Toluol/Hexan-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 44). Die Konstitution im Festkörper von **27** ist dabei identisch zu der gefundenen Struktur von Verbindung **26**.



**Abbildung 44** Struktur im Festkörper von Verbindung **27**. Die Ellipsoide der Wasserstoffatome sowie der Ligandensphäre sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Alle gezeigten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.603(4), B1–Se1 2.031(3), B1–Se2 2.072(3), B1–Se3 2.097(3), C1–B1–Se1 116.8(2), C1–B1–Se2 110.5(2), C1–B1–Se3 103.7(2).



Neben einer neuen Reaktivität des Diborins **XXIII** lieferten beide Reaktionen einen Beweis für die tatsächliche Bindungsordnung von drei in der formalen Bor–Bor-Dreifachbindung in  $B_2IDip_2$  (**XXIII**), da für die  $B=B$ -Bindungsspaltung in beiden Fällen genau sechs Reduktionsäquivalente benötigt wurden. Um diese These weiter zu bestätigen, wurde eine analoge Umsetzung des IME-stabilisierten Diborens **XII** mit elementarem Schwefel von *Dr. Stefan Ullrich* durchgeführt.<sup>[45]</sup> Dabei wurde die Bildung eines 1,2,4-Trithia-3,5-diborolans (**XLII**) beobachtet, d. h. die Insertion von zwei Schwefelbrücken von je einem bzw. zwei Schwefelatomen in die Bor–Bor-Bindung (Schema 22). Für die vollständige  $B=B$ -Bindungsspaltung wurden somit vier Reduktionsäquivalente benötigt.

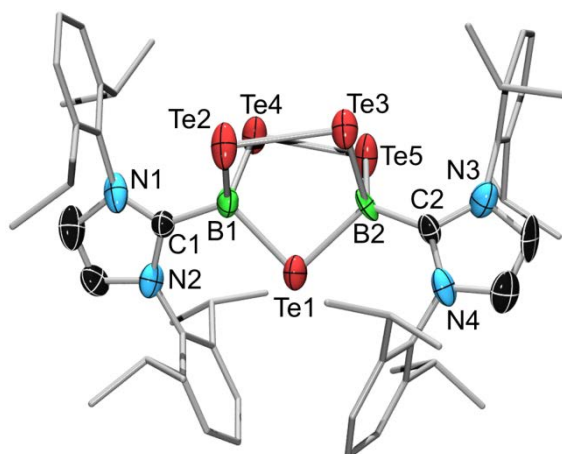


**Schema 22** Reduktive Bindungsspaltung des Diborens **XII** und Bildung des 1,2,4-trithia-3,5-diborolans (**XLII**).<sup>[29]</sup>

Schwefel- und insbesondere Selen-verbrückte Bor-Verbindungen, welche nicht im Zusammenhang mit Bor-Clustern auftreten, sind in der Literatur auf wenige Beispiele beschränkt. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse gehen auf die 1980er Jahre zurück und wurden von *Siebert* und *Nöth* beschrieben.<sup>[54]</sup> Die Synthese erfolgte dabei entweder durch direkte Umsetzung von Tetraalkyldiboran(6)-Verbindungen mit elementaren Chalkogenen oder durch thermische bzw. photolytische Spaltung von Azaboretidin-Vorstufen. Eine weitere Syntheseroute wurde durch *Tokitoh* durch Bestrahlung eines 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl-substituierten Bis(methylseleno)borans zur Generierung eines Borylen-Intermediats veröffentlicht.<sup>[55]</sup> Die gefundenen Beispiele können strukturell mit der von *Ullrich* synthetisierten Verbindung **XLII** verglichen werden. Die Bildung eines Bicyclus, wie in den Beispielen **26** und **27**, war bisher jedoch nicht literaturbekannt.

Zur Vervollständigung der homologen Reihe wurde das Diborin **XXIII** auch mit elementarem Tellur umgesetzt. Die Reaktion wurde, um eine photolytische Spaltung der B–Te-Bindung zu vermeiden, unter Lichtausschluss in Braunglas-Apparaturen durchgeführt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Umsetzungen mit elementarem Schwefel und Selen verlief die Reaktion hier nur sehr langsam, weshalb mehrere Langzeitreaktionen durchgeführt wurden. Bei der Reaktionsführung mit einem Überschuss an Tellur bei Raumtemperatur im Ultraschallbad konnte nach vier Stunden die Bildung eines neuen Produkts bei  $-68.3$  ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Auswertung sowohl des  $^{11}B$ - als auch des  $^1H$ -NMR-Spektrums zeigte, dass lediglich 34 % des Edukts umgesetzt waren. Durch Verlängerung der Reaktion um 24 Stunden kam es zur Entstehung einer weiteren Resonanz im  $^{11}B$ -

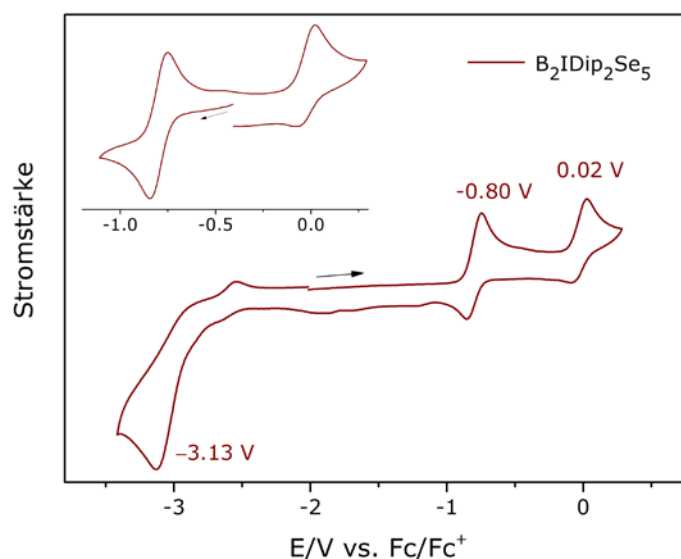
NMR-Spektrums bei  $-48.7$  ppm. Das Protonenspektrum zeigte, dass noch Spuren des Edukts vorhanden waren und die beiden Produkte in einem Verhältnis von ca. 1:1 entstanden sind. Eine weitere Fortführung der Reaktion lieferte die schrittweise Zersetzung der beschriebenen Produkte. Wurde die Reaktion bei  $80$  °C durchgeführt, so konnte nach wenigen Stunden neben nicht umgesetztem Edukt die Bildung eines Produkts mit einer Resonanz bei  $-4.4$  ppm beobachten werden. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage war das Edukt vollständig verbraucht, jedoch bereits ein zweites Produkt bei  $-68.3$  ppm entstanden, welches sich durch weiteres Erhitzen auf  $80$  °C in die oben beschriebenen weiteren Produkte bzw. Zersetzungsprodukte umwandelte. Eine selektive Synthese von Bor-Tellurverbindungen durch die Umsetzung von Diborin **XXIII** mit elementarem Tellur war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es gelang jedoch, durch Kristallisation der Produktgemische einen strukturellen Beweis für die Tellur-analoge Pentachalkogenverbindung zu erhalten (Abbildung 45). Diese ist allerdings aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes nicht für eine Diskussion der Bindungsverhältnisse geeignet.



**Abbildung 45** Strukturbeweis der Pentatellur-Verbindung des Diborins **XXIII**.

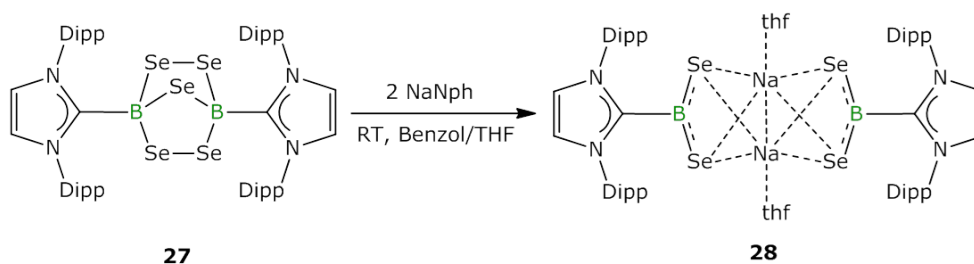
Stabilitätstests sowie weitere Versuche zur Reaktivität dieser Verbindungen wurden aufgrund der höheren Selektivität der Synthese exemplarisch an **27** getestet. Die photochemische Behandlung von **27** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe in Benzol zeigte nach 48 Stunden keine Zersetzung. Es wurde deshalb angenommen, dass **27** stabil gegenüber Bestrahlung ist. Durch Erhitzen der Probe in Benzol auf  $80$  °C über mehrere Tage konnte die Bildung elementaren Selen beobachtet werden. Die  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigten eine Abnahme der Produktsignale und geben Hinweise auf die Bildung von freiem NHC. Die Umsetzungen von **27** sowohl mit Triphenylphosphan als auch mit Triphenylphosphanselenid zeigten wiederum lediglich Zersetzung bzw. keine Reaktion.<sup>[56]</sup> Es war demnach nicht möglich, die Anzahl der Selenatome ausgehend von Verbindung **27** zu variieren.

Zur Einordnung der elektrochemischen Eigenschaften von **27** wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das erhaltene Cyclovoltammogramm zeigt dabei eine irreversible Reduktion bei  $-3.13$  V sowie zwei Prozesse bei  $-0.80$  V (reversibel) und  $0.02$  V (irreversibel). Zur Klassifizierung des Redoxereignisses als Reduktion oder Oxidation wurde **27** sowohl mit Cobaltocen, welches als Reduktionsmittel ( $-1.33$  V in Dichlormethan) fungiert, als auch mit Decamethylferrocenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ( $-0.48$  V in Dichlormethan) als potentielles Oxidationsmittel umgesetzt. Verbindung **27** reagierte dabei ausschließlich mit  $[\text{Cp}_2^*\text{Fe}][\text{BPh}_4]^+$ , weshalb das Redoxereignis ( $-0.80$  V) als Oxidation deklariert werden konnte.



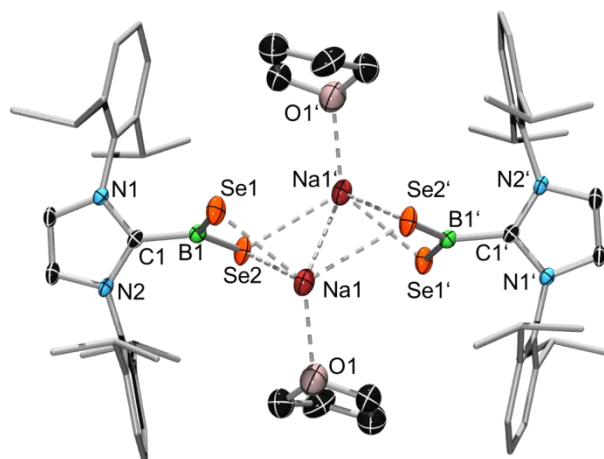
**Abbildung 46** Cyclovoltammogramm von **27** in THF ( $0.1$  M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $250$  mV/s. Messrichtung des Cyclovoltammogramms vom reduktiven in den oxidativen Bereich mit einem Startpotential von  $-1.8$  V bzw. oben links umgekehrte Messrichtung mit einem Startpotential von  $-0.4$  V.

Erste Versuche zur Reduktion wurden durch Umsetzung von **27** mit Alkalimetallen wie Natrium oder Lithium durchgeführt. Dabei konnte keine Reaktion beobachtet werden. Der Einsatz von zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid hingegen führte zur Entstehung einer neuen Verbindung (**28**) mit einer Resonanz bei  $61.4$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (Schema 23). Da die Reaktion nicht vollständig selektiv verlief, konnte neben dem Hauptprodukt, dem eindeutig Verbindung **28** zugewiesen wurde, ein weiteres Nebenprodukt in geringen Mengen NMR-spektroskopisch detektiert ( $\delta(^{11}\text{B}) = 0.6$  ppm) werden.



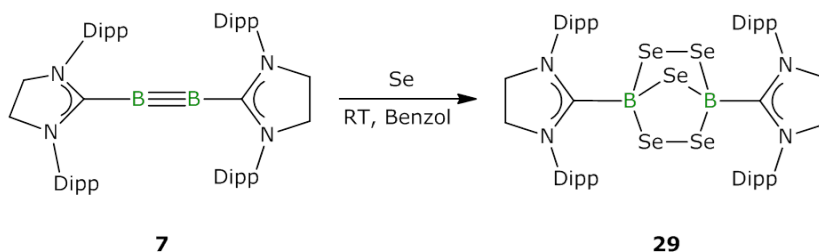
**Schema 23** Reduktion von **27** mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid.

NMR-Analysen zeigen, dass es sich bei **28** um ein symmetrisches Produkt handeln muss, da je ein Signalsatz im  $^1\text{H}$ -NMR, als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert wird. Die Messung eines  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrums liefert eine Resonanz bei 264 ppm, welche analog zu der von Verbindung **27** mithilfe der  $^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -Entkopplung schärfer erscheint, was auf die Nachbarschaft eines Borkerns schließen lässt. Schließlich konnte der endgültige, strukturelle Beweis durch röntgenkristallographische Untersuchungen eines geeigneten Einkristalls erhalten werden. Die Verbindung liegt im Festkörper als Dimer vor und kristallisiert in einer P 21/n Raumgruppe. Die Dimerhälften sind symmetrieadaptiert und enthalten zudem eine Fehlordnung des zentralen Natriumfragments von ca. 20 %. Aus diesem Grund wird auf eine Bindungsdiskussion verzichtet. Es wird jedoch vermutet, dass die negative Ladung des  $\text{BSe}_2$ -Fragments in Lösung zwischen den B–Se-Bindungen delokalisiert vorliegt und lediglich im Festkörper das Natriumkation an ein Selenidanion koordiniert. Dies steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Beobachtungen.



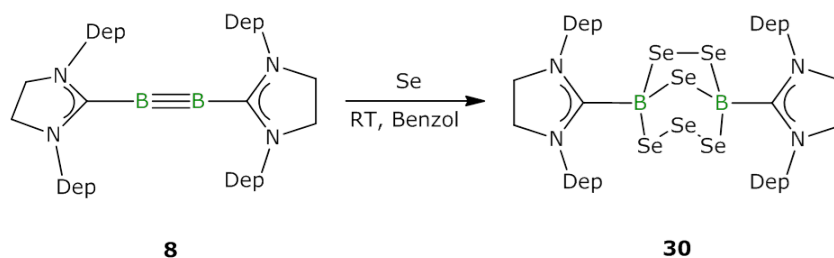
**Abbildung 47** Konstitution im Festkörper von **28**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Ellipsoide der Ligandensphäre sowie alle Wasserstoffe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Im Kristall ist zusätzlich eine Fehlordnung der Natriumatome zu ca. 20 % enthalten, weshalb eine Bindungsdiskussion anhand dieser Struktur nicht möglich ist.

Die Untersuchungen der Reaktivität der Diborine **7** und **8** gegenüber elementaren Chalkogenen wurde exemplarisch durch Umsetzungen mit elementarem Selen durchgeführt. Im Falle von B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**) kam es bei der Reaktion im Ultraschallbad innerhalb von zwei Stunden zur Bildung eines neuen Produkts (**29**) mit einem <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei –8.6 ppm (Schema 24). Nach Entfernen des überschüssigen Selen konnte **29** als brauner Feststoff in 47 % Ausbeute erhalten werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einen Signalsatz für die NHC-Liganden, was bereits auf eine symmetrische Ligandenumgebung hinweist. Das <sup>77</sup>Se-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzen bei 427 und 169 ppm im Verhältnis 4:1, welche im gleichen Bereich liegen wie die Signale von Verbindung **27** (411 und 161 ppm). Es kann trotz Fehlen eines finalen strukturellen Beweises durch Röntgenstrukturanalyse davon ausgegangen werden, dass es sich bei **29** um das SIDip-Pendant zu **27** handelt.



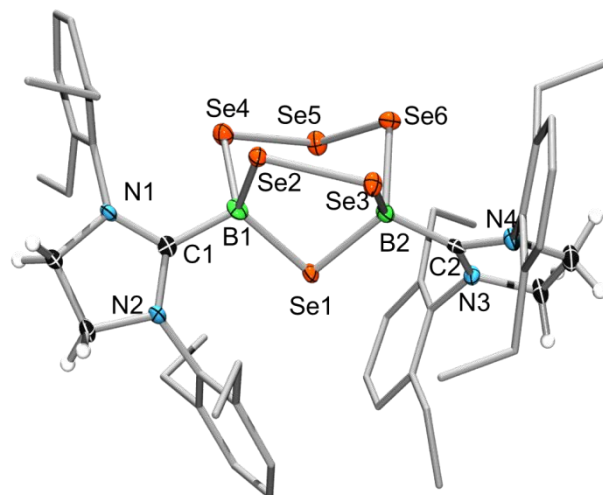
**Schema 24** Reaktion von **7** mit Selen und Bildung der Verbindung **29**.

Die Reaktion von Selen mit dem SIDep-stabilisierten Diborin (**8**) zeigte bereits während der Reaktionsführung ein zu den oben beschriebenen Reaktionen differenziertes Verhalten (Schema 25). Bei der Durchführung der Reaktion in Benzol konnte die Bildung eines gelben, unlöslichen Feststoffs beobachtet werden, welcher auch in den gängigen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol oder THF nicht vollständig löslich war und so die NMR-spektroskopische Charakterisierung nur durch Zugabe von nicht-deutertem *ortho*-Difluorbenzol ermöglicht wurde. Das Protonenspektrum zeigt einen Signalsatz für die Protonen des Carbenrückgrats bei 3.95 ppm sowie ein Triplett bei 7.35 ppm für die aromatischen Protonen in *para*-Position der Arylreste. Das erwartete Dublett für die aromatischen Protonen in *meta*-Position wird durch das Lösungsmittelsignal des *o*-Difluorbenzols verdeckt. Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist hingegen eine Aufspaltung der Signale sowohl für die CH<sub>2</sub>-Gruppen auf vier Signalsätze (Dublett von Quartett) als auch für die CH<sub>3</sub>-Gruppen in zwei Triplets zu beobachten. Dies lässt auf eine gehinderte Rotation der Ethylreste schließen, welche durch die Selenbrücken verursacht werden könnten. Durch langsames Eindampfen einer THF-Lösung konnten schließlich Kristalle erhalten werden, welche für die röntgenkristallographische Untersuchung geeignet waren. Die erhaltene Struktur von Verbindung **30** zeigt hierbei, dass im Gegensatz zu **27** und **29** ein weiteres Selenatom in die Brücke insertierte und demnach drei Brücken mit je einem, zwei und drei Selenatomen gebildet wurden (Abbildung 48).



**Schema 25** Umsetzung des Diborins **8** mit elementarem Selen.

Nähere Betrachtung der Bindungsparameter zeigen eine Aufweitung der B–C-Bindungen von 1.475(3) Å in **8** zu 1.632(10) und 1.635(9) Å. Ein ähnlicher Trend konnte bereits in **27** verglichen mit dem IDip-stabilisierten Diborin **XXIII** beobachtet werden. Ebenso liegen die Bor–Selen-Bindungslängen (2.017(7) Å–2.139(8) Å) in einem ähnlichen Bereich wie in Verbindung **27** (2.031(3) Å–2.097(3) Å). Auffällig ist jedoch, dass die B–Se-Abstände mit der Anzahl der Selenatome der Brücke steigen, so sind die Bindungslängen zum Se1-Atom am kürzesten, wohingegen die B1–Se4 und B2–Se6-Bindungen die größten Werte aufweisen. Die Bindungswinkel der Borzentren mit durchschnittlichen Werten von  $\sim 109^\circ$  und  $\sim 110^\circ$  liegen nahe dem idealen Tetraederwinkel, weshalb auch von einer tetraedrischen Geometrie der Boratome gesprochen werden kann.



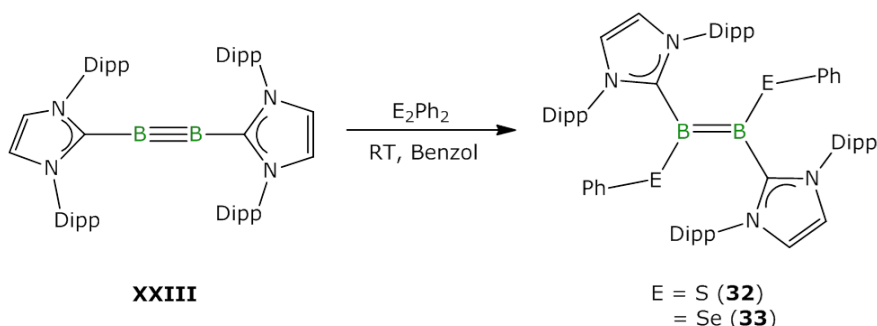
**Abbildung 48** Konstitution im Festkörper von Verbindung **30**. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der Verbindung. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Ellipsoide der Arylliganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–B1 1.632(10), C2–B2 1.635(9), B1–Se1 2.017(7), B2–Se1 2.027(8), B1–Se2 2.083(8), B2–Se3 2.064(8), B1–Se4 2.139(8), B2–Se6 2.085(8), Se2–Se3 2.3419(12), Se4–Se5 2.3403(13), Se5–Se6 2.3225(12), C1–B1–Se1 114.7(5), C2–B2–Se1 112.5(5), C1–B1–Se2 109.6(4), C1–B1–Se4 107.9(5), B1–Se2–Se3 92.8(2), Se4–Se5–Se6 101.45(4).

Der Grund für die Insertion eines weiteren Selenatoms unter Bildung der Hexachalkogenverbindung wird vermutlich durch den geringeren, sterischen Anspruch der Ethylreste in **8** ermöglicht. Dieses zusätzliche Selenfragment, welches von zwei Selenatomen flankiert wird, könnte nun einen potentiellen Angriffspunkt für die Variation des Selengehalts der Verbindung darstellen. So lag es nahe, Verbindung **28** mit Triphenylphosphan umzusetzen, um so ein Äquivalent Selen aus der Verbindung zu entfernen und die analoge Pentachalkogenverbindung zu generieren.<sup>[56]</sup> Die Umsetzung von **28** mit einem Äquivalent Triphenylphosphan in Difluorbenzol zeigte die Entstehung einer neuen Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -9.2 ppm. Gleichzeitig konnte im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die Entstehung eines neuen Signals bei einer Verschiebung von 34.7 ppm beobachtet werden, dem das in der Literatur beschriebene Diphenylphosphinselenid zugeordnet werden konnte. Durch Zugabe von Pentan konnte dieses zwar ausgefällt werden, jedoch führte dies auch zur partiellen Rückreaktion und erneuten Bildung von **30**. Die Umsetzung von **30** mit einem Überschuss an Triphenylphosphan führte zu weiteren Selenabstraktionen, dessen Produkt eine Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -16.5 ppm aufwies, welches sich aber bereits nach wenigen Stunden zersetzte.

## 2.5.2 Reaktionen mit Dichalkogenverbindungen

### 2.5.2.1 Umsetzungen mit Diphenyldisulfid und -diselenid

Da die Reaktionen der Diborine mit elementaren Chalkogenen eine Vielzahl an neuen Molekülen lieferten, sollten diese auch mit anderen Chalkogenverbindungen umgesetzt werden. Eine mögliche Quelle stellen die Dichalkogenide bzw. exemplarisch in dieser Arbeit das Diphenyldisulfid, -selenid und -tellurid dar. So lieferte die Umsetzung von Diborin **XXIII** mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid bei Raumtemperatur in Benzol einen Farbumschlag von grün nach violett. Nach Rühren über Nacht, Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des jeweiligen Produktes (**32** und **33**) mit Pentan, konnten diese als violette Feststoffe in 26 bzw. 23 % Ausbeute erhalten werden (Schema 26).

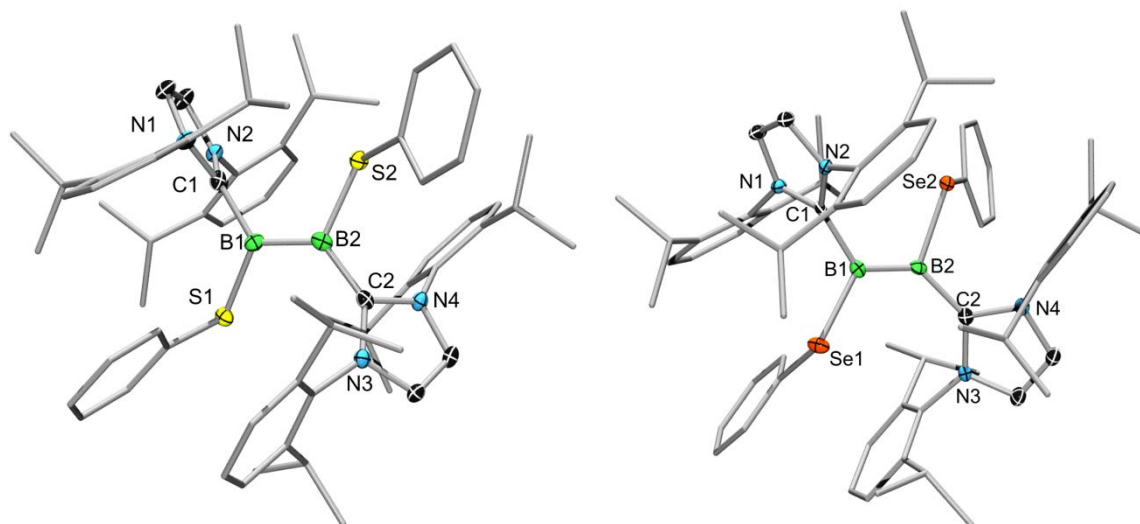


**Schema 26** Umsetzung von Diborin **XXIII** mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid.

NMR-spektroskopische Analysen ergeben für beide Produkte eine neue Resonanz im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei 23 ppm (**32**) bzw. 22 ppm (**33**), d. h. im charakteristischen Bereich von Carben-



stabilisierten Bor–Bor-Doppelbindungssystemen.<sup>[14, 20, 48]</sup> Das Protonenspektrum zeigt ebenfalls für beide Produkte die Entstehung eines neuen, symmetrischen Signalsatzes, wobei sowohl die Signale für die CH-Gruppen als auch die beiden Dubletts der CH<sub>3</sub>-Gruppen der *Isopropyl*reste in beiden Fällen verbreitert detektiert werden. Durch Kristallisation einer gesättigten Pentanlösung wurden Einkristalle erhalten, welche die Konstitution im Festkörper von **32** und **33** bestätigten (Abbildung 49).

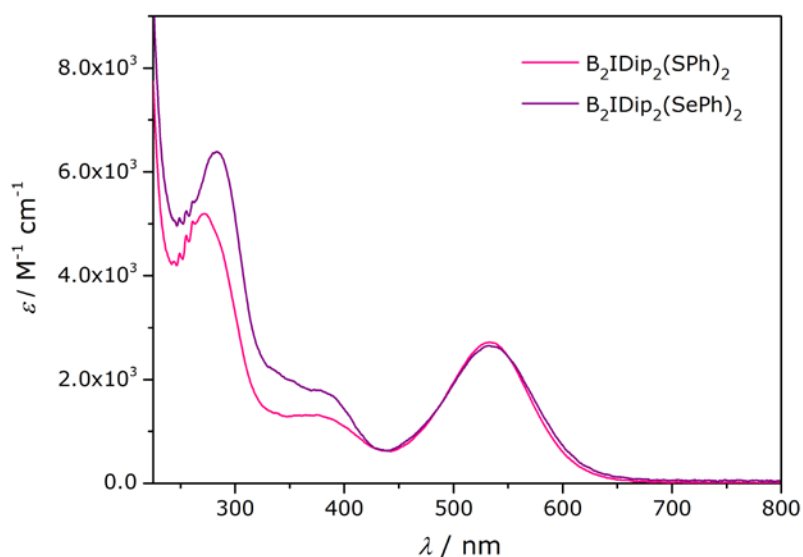


**Abbildung 49** Struktur im Festkörper von **32** (links) und **33** (rechts). In der Elementarzelle befinden sich jeweils vier Moleküle, von denen für die Bindungsdiskussion je eines gewählt wurde. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Die Ellipsoide der Ligandensphäre sowie aller Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **32**: B1–B2 1.570(6), B1–C1 1.573(6), B2–C2 1.612(6), B1–S1 1.902(5), B2–S2 1.879(5), C1–B1–S1 115.5(3), C1–B1–B2 126.7(4), S1–B1–B2 115.2(3), C1–B1–B2–C2 162.0(3); für **33**: B1–B2 1.565(4), B1–C1 1.577(4), B2–C2 1.601(4), B1–Se1 2.039(3), B2–Se2 2.018(3), C1–B1–Se1 114.0(2), C1–B1–B2 129.5(3), Se1–B1–B2 114.5(2), C1–B1–B2–C2 170.4(3).

Wie in den Strukturen zu sehen ist, kommt es infolge der 1,2-Addition durch die formal homolytische Spaltung der Dichalkogenbindung zur Bildung der beiden Diboren-Verbindungen. Die gemessenen B=B-Bindungslängen in **32** (1.570(6) Å) und **33** (1.565(4) Å) sind dabei verglichen mit **XXIII** (1.449(3) Å) um ca. 12 pm aufgeweitet. Analog kommt es zu einer Aufweitung der B–C-Abstände mit Werten zwischen 1.573(6) und 1.612(6) (**XXIII** 1.487(3) Å und 1.495(3) Å). Die Bor–Chalkogen-Bindungslängen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit im gleichen Bereich wie die gemessenen B–Chalkogen-Abstände der IDip-stabilisierten Pentachalkogenverbindungen **26** und **27**. Die erhaltenen Winkelsummen der Boratome betragen ~357° (**32**) bzw. ~358° (**33**) und lassen auf eine trigonal-planare Geometrie der Borzentren schließen, welche bereits in den oben beschriebenen Diboren-Verbindungen (**9–15** und **21**) beobachtet wird und für diese Verbindungsklasse charakteristisch ist.

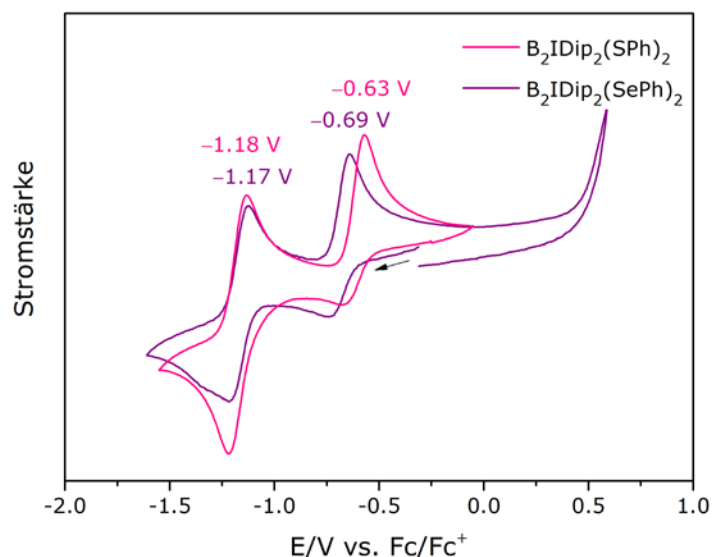


Aufgrund der Farbigkeit der Verbindungen **32** und **33** wurden UV/Vis-Spektren in Pentan aufgenommen (Abbildung 50). Beide zeigen zwei lokale Maxima sowie je eine Schulterbande, wobei lediglich die jeweils höherenergetischen Maxima gegeneinander verschoben sind. In  $B_2IDip_2(SePh)_2$  (**33**) kommt es hier zu einer bathochromen Verschiebung von 10 nm verglichen mit dem Maximum in  $B_2IDip_2(SPh)_2$  (**32**), welches bei 273 nm beobachtet werden konnte. Die Schulterbande bei ca. 382 nm sowie das zweite lokale Maximum bei 533 nm sind bei beiden Verbindungen identisch. Damit lässt sich vermuten, dass diese Übergänge nicht von Molekülorbitalen bewirkt werden, welche den Chalkogenidrest mit einbeziehen.



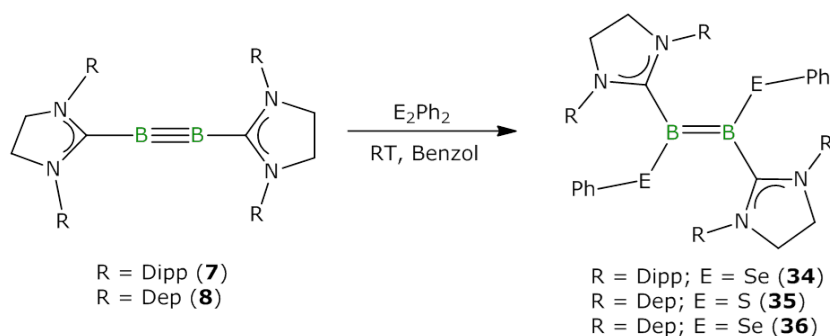
**Abbildung 50** UV/Vis-Spektrum von  $B_2IDip_2(SPh)_2$  (**32**) und  $B_2IDip_2(SePh)_2$  (**33**) in Pentan ( $c = 7.67 \cdot 10^{-5}$  M für **32** und  $4.86 \cdot 10^{-5}$  M für **33**).

Für einen Einblick in das Redoxverhalten der beiden Verbindungen wurden zusätzlich cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Abbildung 51). Hierbei zeigt sich für beide Verbindungen ein identisches Muster im Sinne einer irreversiblen und einer reversiblen Redoxwelle. Das reversible Redoxereignis erinnert dabei an die Oxidation der NHC-stabilisierten Diborene (vgl. **10**, **15** und **21**), ist jedoch bei **32** und **33** bereits bei niedrigeren Spannungen beobachtbar.



**Abbildung 51** Cyclovoltammogramme von  $B_2IDip_2(SPh)_2$  (**32**) und  $B_2IDip_2(SePh)_2$  (**33**) in THF (0.1 M  $[Bu_4N][PF_6]$ ), gemessen mit einer Geschwindigkeit von 250 mV/s.

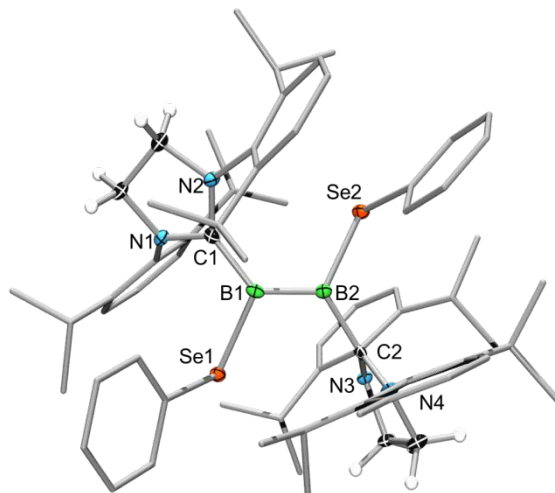
Die 1,2-Addition von Diphenyldisulfiden bzw. -diseleniden konnte ebenfalls bei Umsetzungen mit den Diborinen **7** und **8** beobachtet werden. Auch hier kam es während der Reaktion in Benzol zu einem Farbumschlag von grün nach violett bzw. blau und zur Entstehung von jeweils einem neuen Signal im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum im für diese Verbindungen charakteristischen Bereich (Schema 27).



**Schema 27** Reaktionen der Diborine **7** und **8** mit Diphenyldisulfid bzw. Diphenyldiselenid zur Bildung der 1,2-Additionsprodukte **34–36**.

So führte die Reaktion von Diphenyldiselenid mit  $B_2SIDip_2$  (**7**) zur Bildung von **34**. Die Verbindung wurde analog zu **32** und **33** synthetisiert und als violetter Feststoff in 35 % Ausbeute erhalten. NMR-analytische Untersuchungen zeigen eine Resonanz bei 27.1 ppm im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum sowie je einen symmetrischen Signalsatz für die Carbenliganden im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. Wie bereits bei **32** und **33** zeigen die Signale der CH- und  $CH_3$ -Gruppen der *Isopropyl*reste keine Feinstruktur und liegen verbreitert vor. Die Struktur im Festkörper, welche durch die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten

Einkristalls erhalten wurde, zeigt verglichen mit **33** nur geringe Unterschiede, wie z. B. eine leicht verlängerte B–B-Bindung (1.576(3) Å in **34**; 1.565(4) Å in **33**), welche bereits in den Diborinen (**XXIII** und **7**) beobachtet werden konnte und auf den Einfluss des Carbens zurückzuführen ist (Abbildung 52).



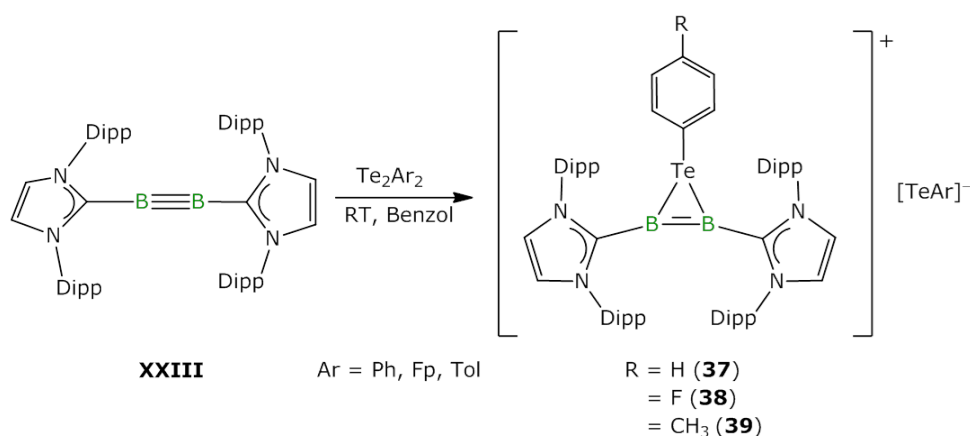
**Abbildung 52** Konstitution im Festkörper von **34**. Analog zu **33** sind auch hier vier Moleküle in der Elementarzelle enthalten, von denen ein Molekül für die Beschreibung gewählt wurde. Alle für die Diskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.576(3), B1–C1 1.620(3), B2–C2 1.562(3), B1–Se1 2.006(3), B2–Se2 2.051(3), C1–B1–Se1 116.25(15), C1–B1–B2 123.7(2), Se1–B1–B2 116.75(16), C1–B1–B2–C2 169.2(2).

Die Umsetzung der beiden Diphenyldichalkogenide mit  $B_2SIDep_2$  (**8**) lieferte entsprechend die beiden 1,2-Additionsprodukte **35** und **36**, welche als blauer Feststoff in 21 % (**35**) bzw. als blaugrünes Pulver in 63 % Ausbeute (**36**) erhalten werden konnte. NMR-spektroskopische Betrachtungen zeigen in beiden Fällen symmetrische Signalsätze im  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektrum. Die Resonanz im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird für **35** bei einer Verschiebung von 28 ppm und für **36** bei 27 ppm gefunden. Zusätzlich kann für **36** eine Verschiebung im  $^{11}B$ -entkoppelten  $^{77}Se$ -NMR-Spektrum ermittelt werden, welche bei 193.2 ppm liegt. Mehrere Versuche, die beiden Verbindungen als kristallines, für die Röntgenbeugung geeignetes Material zu erhalten, scheiterten. Es kann dennoch zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass die erwarteten Diborene bei der beschriebenen Umsetzung entstanden sind.

#### 2.5.2.2 Umsetzungen mit Diarylditelluriden

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Diphenyldisulfid und -selenid bildete sich während der Umsetzung von **XXIII** mit Diphenylditellurid ein gelber Feststoff (**37**), welcher folglich in Benzol unlöslich war. Durch Filtration und mehrmaliges Waschen mit Benzol konnte **37** in 77 % Ausbeute erhalten werden (Schema 28).<sup>[57]</sup> NMR-Analysen in  $d^8$ -THF zeigen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum nur unter Verwendung eines

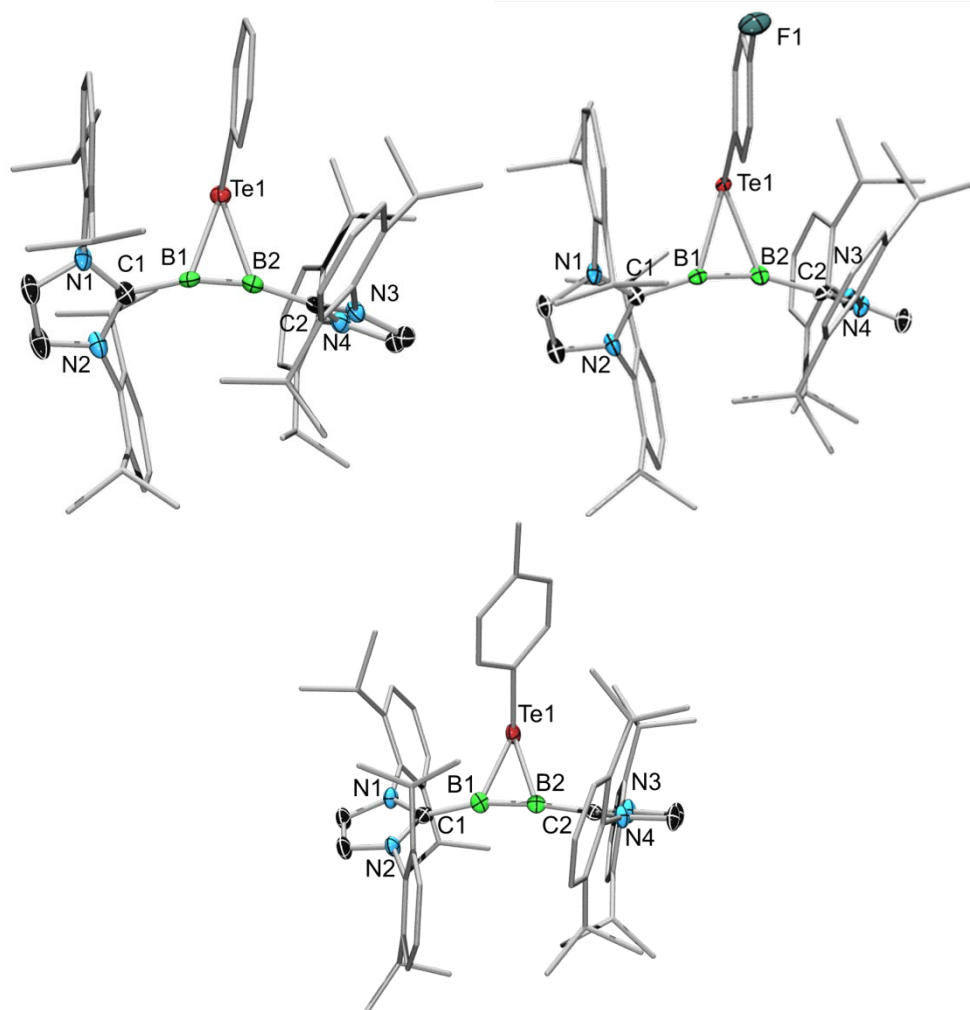
Quarz-NMR-Röhrchens ein Signal bei ca. 0 ppm. Das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen zwei Signalsätze, sowohl für die Carbenliganden als auch für die Phenylsubstituenten am Tellurfragment. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen bei 30.6 und  $-328.1$  ppm detektiert, was ein unsymmetrisches Produkt prognostiziert und auf zwei voneinander verschiedene Tellurumgebungen hindeutet. Dies konnte durch die röntgenstrukturelle Bestimmung der Konstitution im Festkörper bestätigt werden, welche den ionischen Komplex **37**, bestehend aus einem Diboratellurirenium-Kation und dem anionischen Phenyltellurid-Gegenion, zeigt. Ähnliche Systeme wurden bereits von *Seppelt et al.* durch Umsetzung eines Phenyltellurirenium-Kations mit verschiedenen substituierten Alkinen dargestellt.<sup>[58]</sup> Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum konnten dabei Signale zwischen  $-380$  und  $-426$  ppm detektiert werden, was ungefähr mit den oben beschriebenen Ergebnissen übereinstimmt. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Derek Woollins* wurden verschiedene *para*-substituierte Ditelluride zur Verfügung gestellt, welche entweder einen elektronenziehenden Fluorid-Substituenten oder einen Methylrest mit +I-Effekt besitzen. Diese wurden analog zur oben beschriebenen Reaktion zu den Komplexen **38** und **39** umgesetzt und anschließend der Einfluss des Substituenten auf das entstehende Produkt untersucht (Schema 28).



**Schema 28** Reaktion von Diborin **XXIII** mit Diphenylditellurid ( $\text{Te}_2\text{Ph}_2$ ), Di(4-fluorphenyl)ditellurid ( $\text{Te}_2\text{Fp}_2$ ) und Di(4-methylphenyl)ditellurid ( $\text{Te}_2\text{Tol}_2$ ).

**38** und **39** wurden analog zu **37** synthetisiert und als orange-gelbe Feststoffe in Ausbeuten zwischen 45 % und 81 % isoliert.<sup>[57]</sup> Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen für alle Komplexe eine Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei ca. 0 ppm. Die Verschiebungen in  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektren liegen, unter Berücksichtigung der hohen Elektronendichte des Tellurkerns, in einem ähnlichen Bereich ( $\pm 40$  ppm) wie die von **37** und zeigen somit ebenfalls keine Unterschiede durch die Substituenten der einzelnen Komplexe. In den übrigen Spektren ist der Einfluss der Substituenten ausgeprägter. So sind im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale der Phenylprotonen, der Alkylreste der NHC-Liganden sowie die NHC-Rückgrat-Signale deutlich verschoben. Durch langsames Abdampfen von THF-Lösungen

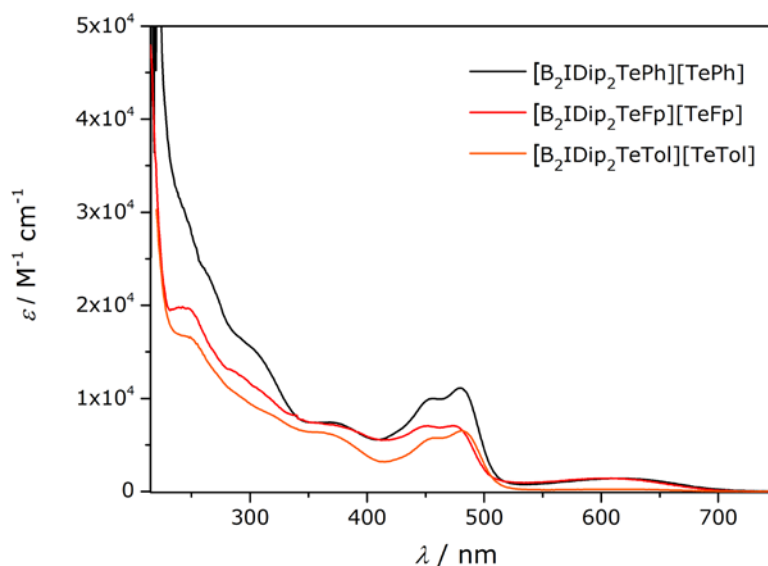
konnten die Verbindungen **37–39** als einkristalline Materialien erhalten werden, welche anschließend zur Strukturbestimmung durch Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden (Abbildung 53).



**Abbildung 53** Strukturen im Festkörper der Komplexe **37–39** (oben links: **37**, oben rechts: **38**, unten: **39**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die entsprechenden Diboratellurireniumkationen abgebildet. Ebenso wurden die Ellipsoide der Ligandensphären sowie der Arylreste der Tellurfragmente nicht dargestellt. Alle anderen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **37**: B1–B2 1.490(6), C1–B1 1.552(5), C2–B2 1.551(5), B1–Te1 2.247(4), B2–Te1 2.260(4), C1–B1–B2 164.1(3), C1–B1–Te1 124.8(2), C2–B2–B1 165.0(4), C2–B2–Te1 123.9(3), B1–Te1–B2 38.61(14), Te1–B1–B2 71.2(2), Te1–B2–B1 70.2(2); für **38**: B1–B2 1.494(10), C1–B1 1.559(10), C2–B2 1.545(9), B1–Te1 2.243(8), B2–Te1 2.254(7), C1–B1–B2 163.6(7), C1–B1–Te1 125.4(5), C2–B2–B1 164.7(7), C2–B2–Te1 123.7(5), B1–Te1–B2 38.8(3), Te1–B1–B2 71.0(4), Te1–B2–B1 70.2(4); für **39**: B1–B2 1.511(7), C1–B1 1.554(6), C2–B2 1.541(6), B1–Te1 2.277(5), B2–Te1 2.294(5), C1–B1–B2 166.4(5), C1–B1–Te1 121.4(3), C2–B2–B1 173.3(5), C2–B2–Te1 116.5(3), B1–Te1–B2 38.61(18), Te1–B1–B2 71.3(3), Te1–B2–B1 70.1(3).

Der Vergleich der Bindungsparameter zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu keine Unterschiede der verschiedenen substituierten Komplexe zu beobachten sind. Durch die Komplexierung des Tellurfragments kommt es in allen Verbindungen, verglichen mit Diborin **XXIII**, zu einer Verlängerung der B–B-Bindung um ca. 5 pm auf 1.490(6) Å (**37**), 1.494(10) Å (**38**) und 1.511(7) Å (**39**) sowie einer leichten Abwinkelung der C–B–B-Bindungsachsen von  $\sim 173^\circ$  in **XXIII** auf  $\sim 164^\circ$  in **37** und **38** bzw. auf  $\sim 170^\circ$  in **39**. Aufgrund der geringen Änderung dieser beiden Bindungsparameter ist eine Einordnung des B<sub>2</sub>-Fragments als Doppelbindung oder Dreifachbindung unklar, da sowohl der B<sub>2</sub>-Abstand als auch die C–B–B-Winkel zwischen beiden Extrema liegen. In den von *Seppelt* synthetisierten Kohlenstoffanaloga können ähnliche Auffälligkeiten verzeichnet werden, d. h. eine C–C-Bindungslänge von 1.202(2) Å, welche ebenfalls zwischen typischen Bindungslängen von Alkenen und Alkinen eingeordnet werden kann, sowie C–C–C-Winkel von  $155.5(10)^\circ$  und  $157.6(9)^\circ$ , welche deutlich von den Bindungswinkeln in Alkenen abweichen.<sup>[58]</sup> Die Geometrie des trigonal pyramidalisierten Tellurfragments stellt eine weitere Besonderheit dieser Verbindungen dar.

Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Messungen und den Strukturbestimmungen durch Röntgendiffraktometrie wurden UV/Vis- sowie CV-Messungen angefertigt, um den Einfluss der Substituenten auf die Absorption und die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe **37–39** zu untersuchen und gegebenenfalls einen weiteren Einblick in die Bindungssituation zu erhalten. Die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 54 von den drei Komplexen **37–39** gezeigt.

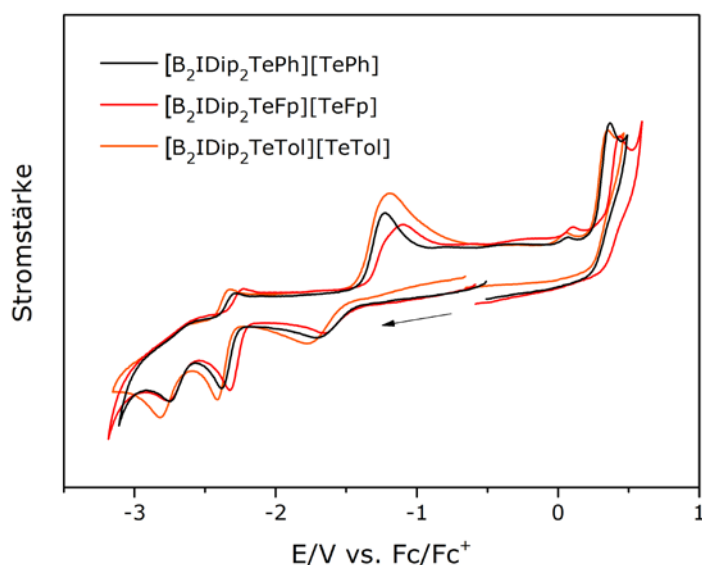


**Abbildung 54** UV/Vis-Spektren von den Komplexen **37** (schwarz), **38** (rot) und **39** (orange) in THF ( $c = 5.13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (**37**),  $1.93 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (**38**) und  $6.58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (**39**)).

Der Vergleich der einzelnen Absorptionskurven zeigt deutlich, dass alle Verbindungen ein ähnliches Verhalten zeigen, d. h. eine relativ starke Absorption im blauen Bereich von ca. 200 bis 400 nm, welche

zu höheren Wellenlängen langsam abnimmt. Zusätzlich können in allen Verbindungen zwei lokale Maxima identifiziert werden. Die Werte dieser Maxima liegen im unsubstituierten Komplex **37** bei 456 und 480 nm. Durch die Fluorsubstitution kommt es zu einer minimalen Blauverschiebung dieser Signale hin zu 449 und 473 nm. Im Gegensatz dazu beeinflusst der Methylsubstituent die Absorption dahingehend, dass eine Rotverschiebung beobachtet werden kann (459 und 481 nm). Die Substitution kann somit die elektronische Umgebung beeinflussen, jedoch nur in einem geringen Ausmaß. Da zu diesen Systemen keine simulierten UV/Vis-Spektren angefertigt wurden, kann über die an den Anregungen beteiligten Orbitale keine Aussage getroffen werden, was somit einen Vergleich mit Diborinen und Diborenen nicht zulässt.

In den Cyclovoltammogrammen der drei Verbindungen **37** bis **39** kann, analog zu den Absorptionsspektren, ebenfalls ein ähnliches Muster erkannt werden, d. h. alle Verbindungen zeigen drei reduktive sowie einen oxidativen Prozess referenziert auf  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  (Abbildung 55). Bei den Prozessen handelt es sich um irreversible Redoxkurven. Allerdings zeigt die erste Reduktion eine spannungsverzögerte Oxidation, welche auf eine Konformationsänderungen infolge des Reduktionsprozesses schließen lässt, die somit als quasi-reversibel beschrieben werden kann. Dies konnte durch weitere cyclovoltammetrische Messungen, u.a. bei anderen Messfenstern ( $-2\text{ V}$  bis  $+1\text{ V}$ ) und bei geringerer Geschwindigkeit, bestätigt werden.



**Abbildung 55** Cyclovoltammogramm von **37** (schwarz), **38** (rot) und **39** (orange) in THF (0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s. Messrichtung des Cyclovoltammogramms ist jeweils vom oxidativen in den reduktiven Bereich mit einem Startpotential von ca.  $-0.5\text{ V}$ .

Es kann auch hier ein Einfluss der Substituenten auf die jeweiligen Prozesse erkannt werden, welcher allerdings nur gering ausfällt. So sind für den Fluor-substituierten Komplex **38** alle Prozesse zu

positiveren Spannungen und die von Verbindung **39** durch den Einfluss des Methyl-Substituenten zu negativeren Spannungen im Vergleich zu **37** verschoben (Tabelle 5).

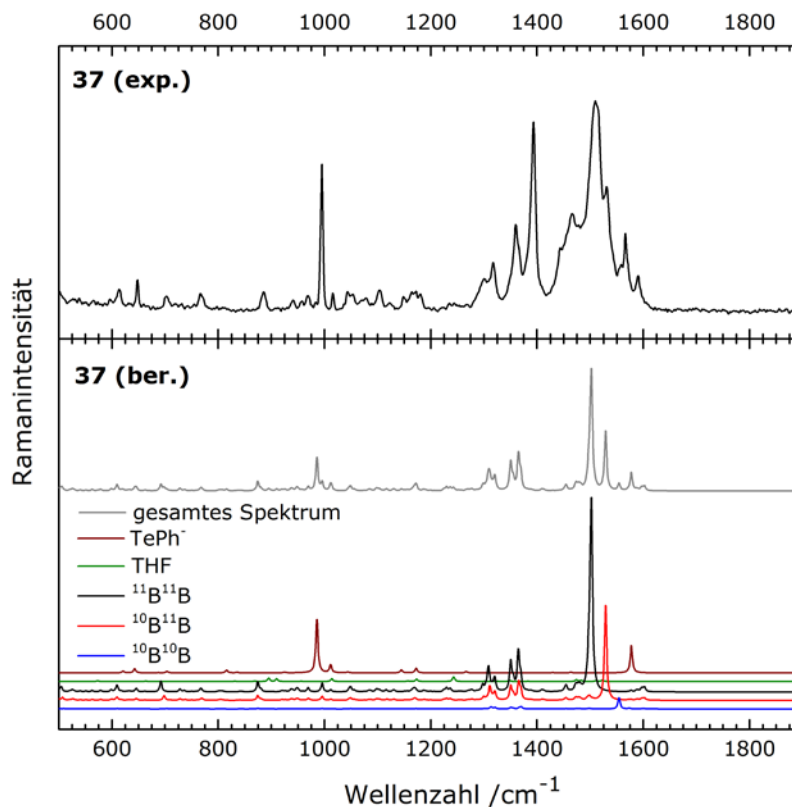
**Tabelle 5** Übersicht über die aus den Cyclovoltammogrammen ersichtlichen Potentiale der jeweiligen Redoxprozesse (referenziert auf Fc/Fc<sup>+</sup>) der Komplexe **37–39**.

Redoxprozess [V]	E <sub>Ox1</sub>	E <sup>Red</sup> <sub>Red1</sub> (E <sup>Ox</sup> <sub>Red1</sub> )	E <sub>Red2</sub>	E <sub>Red3</sub>
<b>37</b>	0.37	-1.71 (-1.23)	-2.39	-2.75
<b>38</b>	0.43	-1.66 (-1.10)	-2.33	-2.76
<b>39</b>	0.35	-1.78 (-1.19)	-2.41	-2.82

Zusammenfassend zeigt sich, dass es möglich ist, durch *para*-Substitution der Diphenylditelluride die elektronischen Eigenschaften der entstehenden Produkte zu beeinflussen ohne auf die Reaktion selbst bzw. die entstehenden Struktur motive einzuwirken. Sowohl die Absorptionsspektren als auch die Cyclovoltammogramme weisen große Unterschiede verglichen mit den bereits beschriebenen Spektren von Diborinen und Diborenen auf, welche auf eine besondere Bindungssituation hinweisen könnten.

Deshalb wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ingo Fischer Raman-Messungen von den Verbindungen **37** und **38** angefertigt, welche einen weiteren Einblick in die Bindungssituation geben sollen. Exemplarisch ist das Spektrum von Komplex **37** in Abbildung 56 gezeigt. Als Referenz wird das zuvor angefertigte Raman-Spektrum für das Diborin **XXIII** herangezogen, welches die drei charakteristischen Signale der möglichen Isotopenkombination (<sup>11</sup>B<sup>11</sup>B, <sup>11</sup>B<sup>10</sup>B, <sup>10</sup>B<sup>10</sup>B) für die symmetrische Streckschwingung der B≡B-Einheit bei 1628, 1657, und 1685 cm<sup>-1</sup> zeigt.<sup>[45]</sup> Auch in den Raman-Spektren der Komplexe **37** und **38** ist das Aufspaltungsmuster der Isotopenkombinationen zu erkennen, deren Werte (1511, 1531 und 1555 cm<sup>-1</sup> für **37** und 1515, 1531 und 1558 cm<sup>-1</sup> für **38**) allerdings zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Dies ist eine Folge der Bindungsverlängerung und der daraus resultierenden Verkleinerung der Bindungsordnung. Im Vergleich zu Diborenen, wie z. B. dem IDip-stabilisierten Dibromdiboren **XXIV**, dessen B–B-Schwingung stark mit den Signalen der Liganden koppeln und der Isotopeneffekt somit nicht erkennbar ist, ist die Bestimmung der BB-Kopplungen für **37** und **38** noch möglich und bestätigt, dass diese Komplexe nicht als Doppelbindungssysteme beschrieben werden können. Die genauere Betrachtung der Kraftkonstanten zeigt für beide Verbindungen eine Schwächung der BB- und BC-Bindungen gegenüber dem Diborin (**37**: f<sub>R</sub>(BB) = 510 N/m, f<sub>R</sub>(BC) = 377, 369 N/m; **38**: f<sub>R</sub>(BB) = 510 N/m, f<sub>R</sub>(BC) = 377, 366 N/m; **XXIII**: f<sub>R</sub>(BB) = 617 N/m, f<sub>R</sub>(BC) = 490, 488 N/m). Ein Einfluss der Substituenten ist in den erhaltenen Raman-Daten im Rahmen der Messgenauigkeit zu vernachlässigen.





**Abbildung 56** Raman-Spektrum von Komplex **37** im Festkörper. Oben: Experimentell gemessenes Spektrum; unten: berechnete Spektren der einzelnen Isotopologen, des Anions und Lösungsmittels sowie das berechnete Gesamtspektrum (siehe Legende).

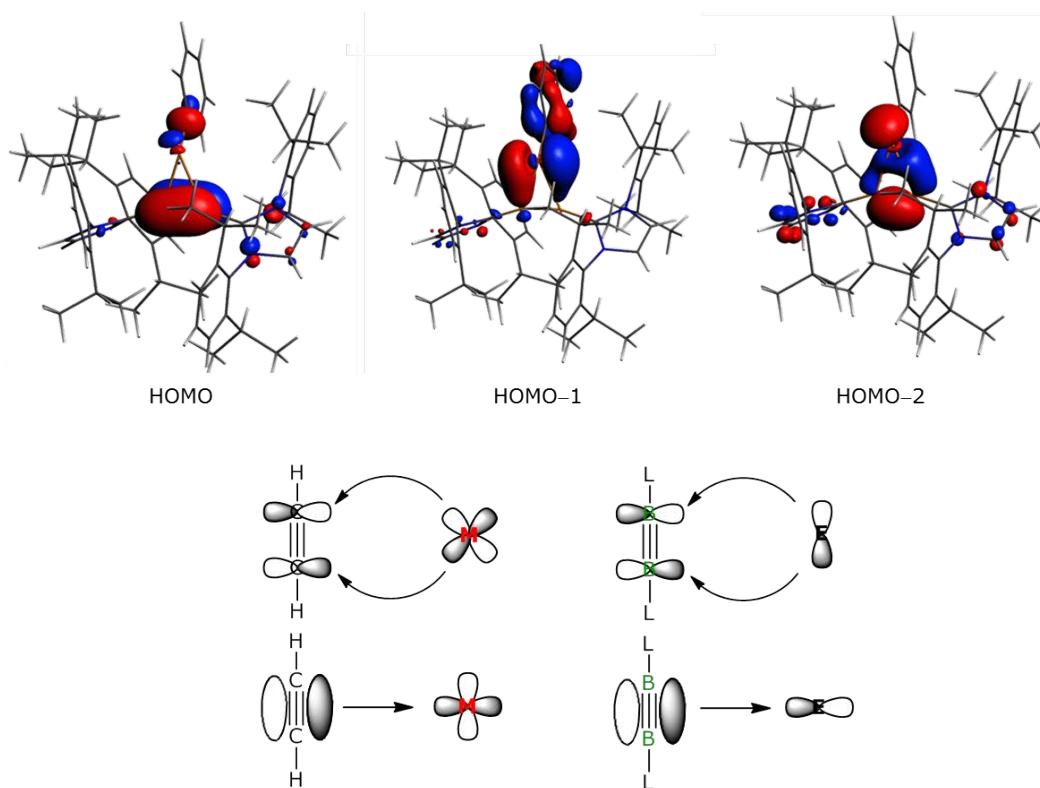
Neben Raman-Messungen wurden auch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spinkopplungsexperimente im Festkörper in Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. David Bryce* durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung sowie der Referenzsubstanzen, dem  $\text{B}_2\text{IDip}_2$ -Diborin (**XXIII**) und dem von *Dr. Stefan Ullrich* synthetisierten Diboren **XV**, sind in Tabelle 6 dargestellt.<sup>[22]</sup>

**Tabelle 6** Experimentelle und theoretische ( $^{11}\text{B},^{11}\text{B}$ ) Kopplungskonstanten sowie die aus der NLMO-Analyse erhaltenen Werte des  $\sigma_{\text{BB-s}}$ -Charakters der jeweiligen ( $^{11}\text{B},^{11}\text{B}$ ) Kopplungskonstanten

Verbindung	$J(^{11}\text{B},^{11}\text{B})_{\text{exp.}}$ [Hz]	$J(^{11}\text{B},^{11}\text{B})_{\text{PBE/TZP}}$ [Hz]	$\sigma_{\text{BB-s}}$ -Charakter [%]
<b>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIII)</b>	187(5)	196.4	52.5
<b>37</b>	171(1)	171.8	49.3
<b>38</b>	173(1)	171.5	49.1
<b>XV</b>	75(5)	65.7	31.5

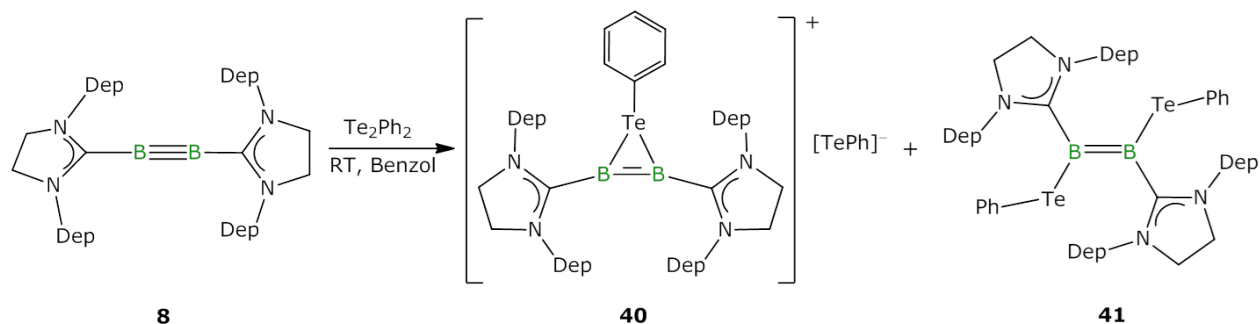
Die Daten zeigen, dass es infolge der Komplexierung der  $\text{PhTe}^+$ -Fragmente zwar zu einer Verringerung der ( $^{11}\text{B},^{11}\text{B}$ )-Kopplungskonstante kommt, diese jedoch nur gering ausfällt. Interessanterweise wirkt sich dies nahezu nicht auf den erhaltenen  $\sigma_{\text{BB-s}}$ -Charakter der B–B-Bindung aus, da noch immer ein Anteil von ca. 50 % s-Charakter vorliegt. Dies bedeutet, dass die Borfragmente der beiden Komplexe **37** und **38** sp-hybridisiert sind.

Zur weiteren Erklärung dieser Bindungssituation wurden quantenmechanische Rechnungen auf OLYP/TZP-Niveau (exemplarisch für **37**) von *Dr. Alfredo Vargas* angefertigt (Abbildung 57). Das HOMO-Orbital zeigt eine nicht-bindende Wechselwirkung zwischen der  $\sigma$ -Bindung des Tellurs und seinem Phenylrest und der  $\pi$ -Bindung des Diborins. Wesentlich interessanter für eine mögliche Erklärung der besonderen Bindungssituation der Komplexe sind die beiden Orbitale HOMO–1 und HOMO–2. Hier sind in beiden Fällen bindende Wechselwirkungen zwischen der  $\text{B}_2$ -Einheit und dem Tellurfragment dargestellt. Die Geometrie dieser beiden Orbitale erinnert stark an die Wechselwirkungen, welche im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell für die an Metalle  $\eta^2$ -koordinierenden Alkine beschrieben werden.<sup>[59]</sup> Dies würde analog zu dem von *Dr. Alexander Damme* beschriebenen Diboren (**XX**), welches  $\eta^2$  an ein Platin-Fragment bindet, zu einer Bindungsverstärkung führen und damit eine mögliche Erklärung für die experimentellen Beobachtungen der hier beschriebenen Komplexe **37–39** liefern.<sup>[16]</sup>



**Abbildung 57** Oben: Berechnete Grenzorbitale des Diboratellurenium-Fragments von Komplex **37**. Unten: Postulierte Bindungssituation nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (links: zwischen Ethin und einem Metallfragment; rechts: zwischen Diborin und einem p-Block-Element).

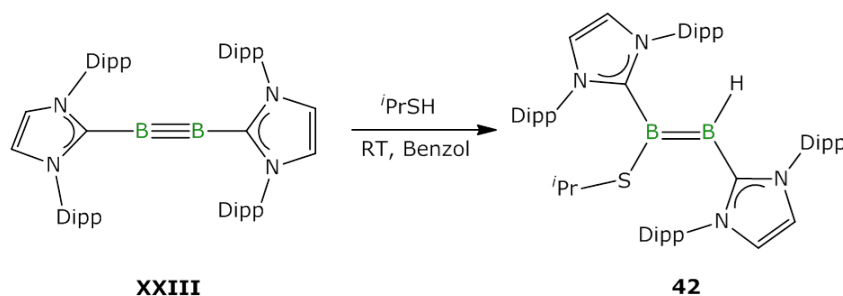
Da ein Einfluss der *para*-Substituenten auf die Bindungssituation gering ist, wurde im Folgenden getestet, ob die am Bor gebundenen NHC-Liganden die erhaltene Struktur beeinflussen können. Hierzu wurde das Diphenylditellurid mit den SIDep-stabilisierten Diborin **8** in Benzol zur Reaktion gebracht. Direkt nach Zugabe konnte ein Farbumschlag von rot nach grün beobachtet und durch Zugabe von Pentan ein gelber Feststoff ausgefällt werden. Der gelbe Feststoff wurde isoliert und anschließend in deuteriertem Dichlormethan NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt eine Resonanz bei 0.8 ppm, zugleich können im Protonenspektrum zwei Signalsätze für die Carbenliganden gefunden werden, was auf die Entstehung des Komplexes **40** hindeutet. Aufgrund der geringen Stabilität der Substanz in Dichlormethan konnte bereits nach wenigen Stunden die Zersetzung von **40** detektiert werden, weshalb eine weitere Charakterisierung nicht gelang. Beim Entfernen des Lösungsmittels der grünen Waschlösung konnte wiederum die Entstehung eines gelben Feststoffes beobachtet werden, welcher sich durch Zugabe von Lösungsmittel (Benzol oder THF) wieder auflöste. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte zwei verbreiterte Resonanzen, eine bei 1 ppm, welche dem oben beschriebenen Komplex **40** zugeordnet werden konnten, sowie eine weitere bei 20 ppm (**41**). Der Verschiebungsbereich des Signals von **41** erinnert an die Produkte **35** und **36**, welche bei der Umsetzung von  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) mit dem entsprechenden Disulfid und Diselenid entstanden sind. Dies kann auf den geringeren sterischen Anspruch der Diethylphenyl (Dep)-Substituenten zurückgeführt werden, welche die 1,2-Addition des Ditellurids ermöglichen könnten. Eine Trennung der beiden Produkte war allerdings aufgrund eines Gleichgewichts zwischen den beiden Verbindungen nicht möglich, womit ein eindeutiger Beweis für die Entstehung der postulierten Produkte nicht erbracht werden konnte.



**Schema 29** Umsetzung von Diborin **8** und Diphenylditellurid.

### 2.5.3 Reaktionen mit Chalkogen–Wasserstoff-Verbindungen

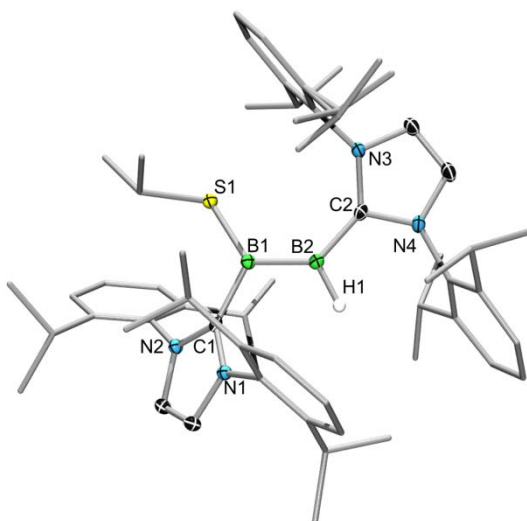
Neben elementaren Chalkogenen und Dichalkogeniden sollte Diborin **XXIII** ebenfalls mit Chalkogen-Wasserstoff-Verbindungen umgesetzt werden. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist Wasser, gefolgt von den Alkoholen. Bei der Umsetzung von **XXIII** mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  und (deutერიertem) Methanol kam es in allen Fällen zur Entfärbung der grünen Diborin-Lösung und zur Bildung eines Feststoffes. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum konnten auch bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nach Lösen des Feststoffes drei Signale bei ca. 40, 1.5 und  $-38$  ppm detektiert werden. Im Protonenspektrum war die Bildung von mindestens zwei neuen Produkten zu erkennen. Eine Trennung dieser Produkte gelang jedoch nicht, weshalb eine Aufarbeitung und Isolierung scheiterte. Die Reaktion mit größeren Alkoholen, wie beispielsweise Phenol, lieferte lediglich Zersetzung des Diborins und Spuren von  $\text{B}_2\text{H}_2\text{IDip}_2$  sowie dem IDip-stabilisierten Monoboran ( $\text{IDip}\cdot\text{BH}_3$ ), was durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.<sup>[12, 60]</sup> Wesentlich selektiver und quantitativer verlief die Reaktion mit den nächsthöheren Homologen, den Thiolen. Als Beispiel wurde hier das *Isopropylthiol* gewählt. Durch Reaktion von  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) und einem Äquivalent *Isopropylthiol* in Benzol bei Raumtemperatur konnte ein Farbumschlag von grün nach blau beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Pentan konnte **42** als blauer Feststoff in 78 % Ausbeute erhalten werden (Schema 30).



Schema 30 Reaktion von **XXIII** mit *Isopropylthiol* unter Bildung von **42**.

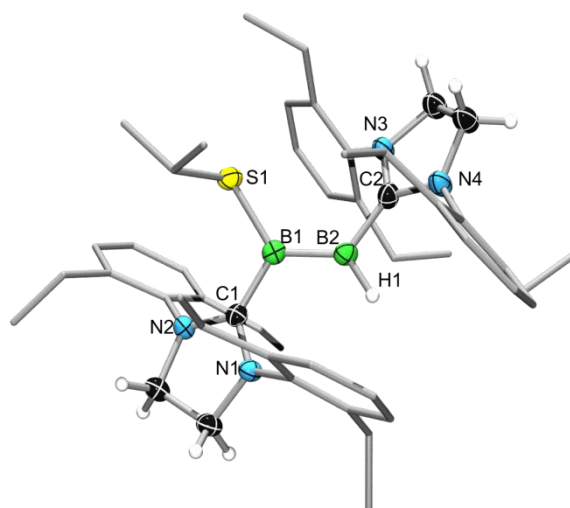
Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **42** zeigt zwei Resonanzen bei 31 und 27 ppm, was bereits auf ein unsymmetrisches Produkt hinweist. Zusätzlich werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Carbenliganden gefunden sowie ein breites Signal bei einer Verschiebung von 3.5 ppm, was auf ein Bor-gebundenes Wasserstoffatom hinweist. Durch Kristallisation bei  $-30$  °C einer gesättigten Pentan-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 58). Die Konstitution im Festkörper zeigt die 1,2-Addition des *Isopropylthiols* an die Dreifachbindung des Diborins **XXIII** unter S–H-Bindungsspaltung und Ausbildung einer B=B-Doppelbindung. Die Bor–Bor-Bindungslänge in **42** liegt bei 1.606(3) Å und ist demnach um ca. 15 pm im Vergleich zu  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**: 1.449(3) Å) verlängert. Das Wasserstoffatom, welches anhand von Restelektronendichte beim Verfeinern der Kristallstruktur gefunden werden konnte, ist mit einem Abstand von 1.12(2) Å an das

Boratom B2 gebunden, wohingegen die neu geknüpfte B–S-Bindung eine Bindungslänge von 1.859(2) Å aufweist.



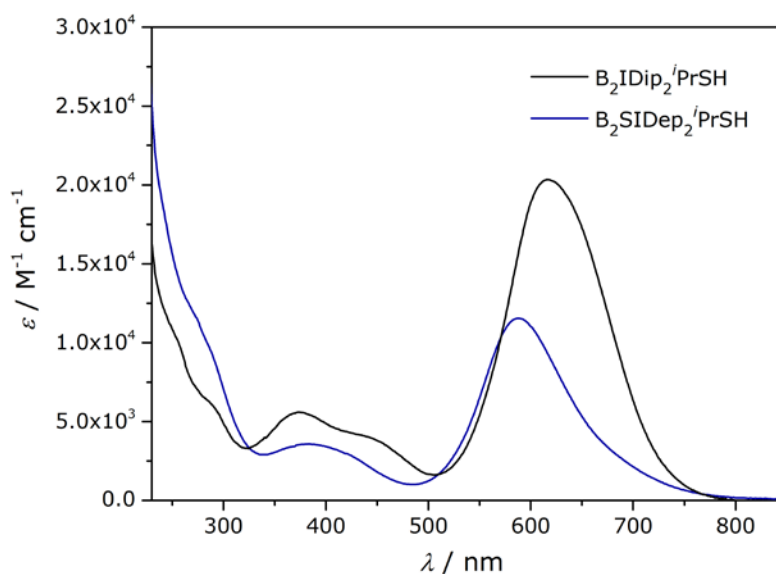
**Abbildung 58** Struktur im Festkörper von **42**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Ellipsoide des zentralen Fragments mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.606(2), B1–S1 1.859(2), B2–H1 1.116(15), B1–C1 1.571(2), B2–C2 1.5495(19), C1–B1–S1 114.98(10), C1–B1–B2 118.48(11), S1–B1–B2 123.13(10), B1–B2–H1 119.4(8), B1–B2–C2 131.00(12), C2–B2–H1 108.8(8), C1–B1–B2–C2 165.94(13).

Die analoge Reaktion des *Isopropylthiols* mit dem SIDep-stabilisierten Diborin **8** lieferte das 1,2-Additionsprodukt **43** als blauen Feststoff in 34 % Ausbeute. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **43** zeigt auch hier zwei Signalsätze für die Protonen der Carbenliganden. Ein Signal für das Bor-gebundene Wasserstoffatom wird nicht gefunden und ist vermutlich von den Signalen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Ethylreste überlagert, wie dies bereits bei **21** beobachtet werden konnte.<sup>[48]</sup> Im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum kann ein breites Signal bei 30 ppm detektiert werden. Hier wird davon ausgegangen, dass es zu einer Überlagerung der beiden erwarteten Resonanzen gekommen ist. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentan-Lösung konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, die für die Strukturbestimmung durch Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 59). Der Vergleich der Bindungsparameter von **42** und **43** zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit nur minimale Änderungen zu erkennen sind und diese bereits auf die Unterschiede in den Strukturen der beiden Diborine (**XXIII** und **8**) bzw. den Einfluss des entsprechenden NHC-Liganden zurückzuführen sind.



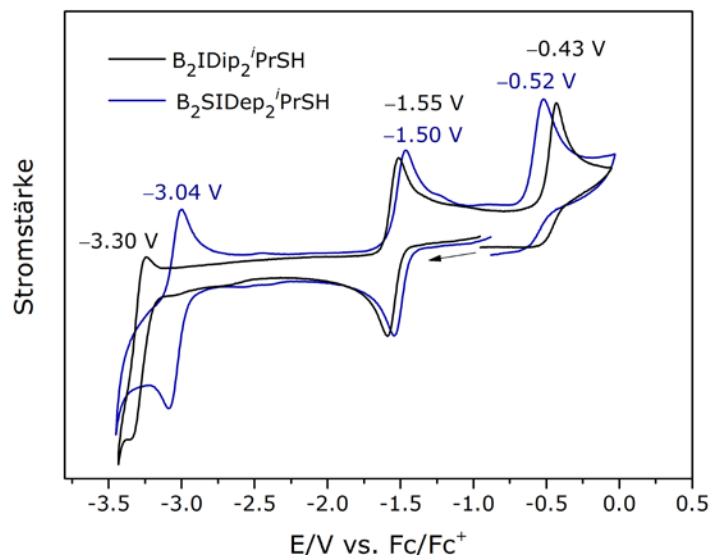
**Abbildung 59** Konstitution im Festkörper von **43**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Ellipsoide der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome der Arylreste sind für eine übersichtlichere Darstellung nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.590(4), B1–S1 1.883(3), B2–H1 1.07(3), B1–C1 1.550(4), B2–C2 1.558(4), C1–B1–S1 115.4(2), C1–B1–B2 120.5(3), S1–B1–B2 123.9(2), B1–B2–H1 125.1(16), B1–B2–C2 125.7(3), C2–B2–H1 109.1(16), C1–B1–B2–C2 174.7(2).

Da in der Literatur bisher keine unsymmetrischen Diborene bekannt sind, wurden die Verbindungen **42** und **43** sowohl auf ihre optischen, als auch auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht.



**Abbildung 60** Absorptionsspektren der Verbindungen **42** und **43** in Pentan ( $c = 2.29 \cdot 10^{-5}$  M für **42** und  $4.70 \cdot 10^{-5}$  M für **43**).

Die UV/Vis-Spektren zeigen jeweils eine starke Absorptionbande im gelben Spektralbereich mit einem globalen Maximum bei 616 (**42**) bzw. 588 nm (**43**) (Abbildung 60). Dies steht im Einklang mit der beobachteten, (komplementären) blauen Farbe der Verbindungen in Lösung. Daneben kann jeweils ein weiteres lokales Maximum bei 373 (**42**) bzw. 380 nm (**43**) detektiert werden. Aufgrund fehlender quantenmechanischer Rechnungen ist eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu Orbitalübergängen nicht möglich.



**Abbildung 61** Cyclovoltammogramm von **42** und **43** in THF (0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV/s.

Die Cyclovoltammogramme zeigen jeweils drei verschiedene Redoxprozesse, wobei zwei davon reversibel ablaufen (Abbildung 61). Die Halbstufenpotentiale dieser Prozesse liegen bei -3.30, -1.55 und -0.43 V für **42** bzw. bei -3.04, -1.50 und -0.52 V für **43**. Anhand der jeweiligen Potentiale können den Ereignissen bei -3.30 (**42**) bzw. -3.04 V (**43**) eindeutig reversible Reduktionen sowie den Prozessen bei -0.43 (**42**) bzw. -0.52 V (**43**) irreversible Oxidationen zugeordnet werden. Der Vergleich mit dem von *Bissinger* synthetisierten *i*Pr-stabilisierten Diisopropyldiboren **XVII**, dessen Oxidation bei -1.95 V liegt, lässt vermuten, dass es sich bei den Redoxprozessen bei den Halbstufenpotentialen von -1.55 (**42**) und -1.50 V (**43**) ebenfalls um Oxidationen handeln könnte.<sup>[15b]</sup>

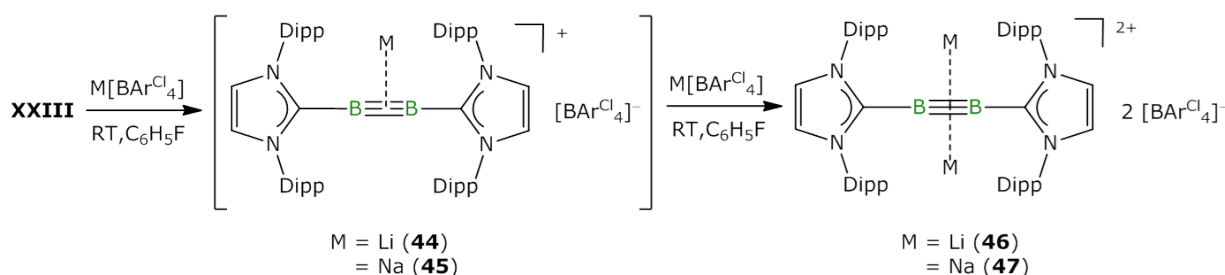
Ein Einfluss der Carbene auf die Absorptionsspektren und die Cyclovoltammogramme in den beiden Verbindungen ist zwar beobachtbar, allerdings fällt dieser im Vergleich zu den analogen Messungen der entsprechenden Diborane (**XXIII** und **8**) relativ gering aus.

## 2.6 Reaktivität gegenüber Alkalimetallkationen

Bereits in Vorarbeiten gelang es durch Umsetzungen des Diborins **XXIII** mit Alkalimetallkationen in der Kombination mit schwach-koordinierenden Anionen die beiden Komplexe **44** und **45** zu synthetisieren.<sup>[30]</sup> Der Begriff des schwach-koordinierenden Anions, oft auch bekannt als nicht-koordinierendes Anion, beschreibt grundsätzlich ein Gegenion, das unter bestimmten Bedingungen weniger stark an ein Kation bindet als ein entsprechendes koordinierendes Anion.<sup>[61]</sup> Die Bezeichnung „nicht-koordinierend“ ist jedoch umstritten, da jedes noch so „nicht-koordinierende“ Gegenion ein koordinierendes Ion oder Solvensmolekül ersetzen kann und somit faktisch eine (stärkere) Koordination ausbildet.<sup>[62]</sup> Typische Vertreter anfänglich beschreibender „schwach-koordinierender“ Anionen sind  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  und  $\text{SbF}_6^-$ . Schließlich gelang es 1993 durch den Übersichtsartikel von *Strauss*, in dem er von „großen und noch schwächer koordinierenden“ Anionen berichtete, eine Art Startschuss für die Forschung an dieser Verbindungsklasse zu geben.<sup>[63]</sup> Zur Klasse der „(sehr) schwach-koordinierenden“ Anionen zählen heutzutage die Aryl-substituierten Borat-Anionen, wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ( $[\text{BPh}^{\text{F}}_4]^-$ )<sup>[64]</sup> oder Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat ( $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ )<sup>[65]</sup>, die Alkoxyaluminate, auch bekannt als die Krossing-Anionen (z. B.  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ )<sup>[66]</sup>, Carboran-basierte (z. B. *closo*-Carborat  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ )<sup>[67]</sup> und Teflat-basierte Anionen (z. B.  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ )<sup>[68]</sup> sowie weitere Anionen, welche aus Reaktionen mit (organometallischen) Lewis-Säuren hervorgehen.<sup>[69]</sup> Die Anwendungsbereiche schwach-koordinierender Anionen sind immens und reichen von klassischen Halogen-Abstraktionsreagenzien z. B. in der metallorganischen Synthese hin zu ionischen Flüssigkeiten oder leitfähigen Materialien.<sup>[63b]</sup> Die Art der Anwendung ist dabei von der Wahl des kationischen Gegenions abhängig. In dieser Arbeit sollte das schwach-koordinierende Anion ein Alkalimetall-Kation zur Verfügung stellen, das an das elektronenreiche  $\text{B}_2$ -Fragment koordinieren kann. Bei der Synthese musste deshalb darauf geachtet werden, dass keine koordinierenden Lösungsmittel, wie THF oder Diethylether, verwendet wurden, da dies die Komplexierung durch das Diborin verhindern würde. Die Reaktion von Diborin **XXIII** mit zwei Äquivalenten Lithium- bzw. Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat in Fluorbenzol bei Raumtemperatur führte zu einem sofortigen Farbumschlag von grün nach violett.<sup>[32]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnten je zwei neue Resonanzen mit Verschiebungen von ca. 17 und  $-7$  ppm gefunden werden, wobei dem Signal bei höherem Feld das  $[\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden konnte. Durch Zugabe von THF verfärbte sich das Reaktionsgemisch erneut grün und im NMR-Spektrum konnte die Bildung von Diborin **XXIII** und damit die Rückreaktion detektiert werden. Dies war der erste Hinweis auf die Bildung einer Koordinationsverbindung, welche durch die Zugabe von THF aufgelöst werden konnte. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung konnte die quantitative Bildung eines kristallinen Feststoffes beobachtet werden, welcher infolgedessen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von THF) unlöslich war und selbst bei Zugabe von Fluorbenzol keinerlei Färbung des Lösungsmittels zeigte. Die Unterschiede in der Löslichkeit der violetten Verbindungen in den Reaktionslösungen bzw. als isolierte, kristalline Feststoffe gaben erste Hinweise darauf, dass es sich um zwei unterschiedliche Produkte handeln muss, welche sich im



Reaktionsverlauf bildeten. So wurde vermutet, dass während der Umsetzung von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit Lithium- bzw. Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat primär die monokationischen Komplexe **44** und **45** entstanden, welche solange in Lösung blieben, bis das zweite Alkalimetallkation inserierte und die somit unlöslichen Komplexe **46** und **47** aus der Reaktionslösung ausfielen (Schema 31). Die gezielte Darstellung der monokationischen Komplexe **44** und **45** durch äquimolare Umsetzung führte zunächst zur Entstehung der gleichen Resonanzen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ( $\sim 17$  und  $-7$  ppm). Versuche zur Kristallisation endeten jedoch in der Disproportionierung der monokationischen Komplexe **44** und **45** zu den entsprechenden Dikationen (**46** und **47**) und freiem Diborin **XXIII**.

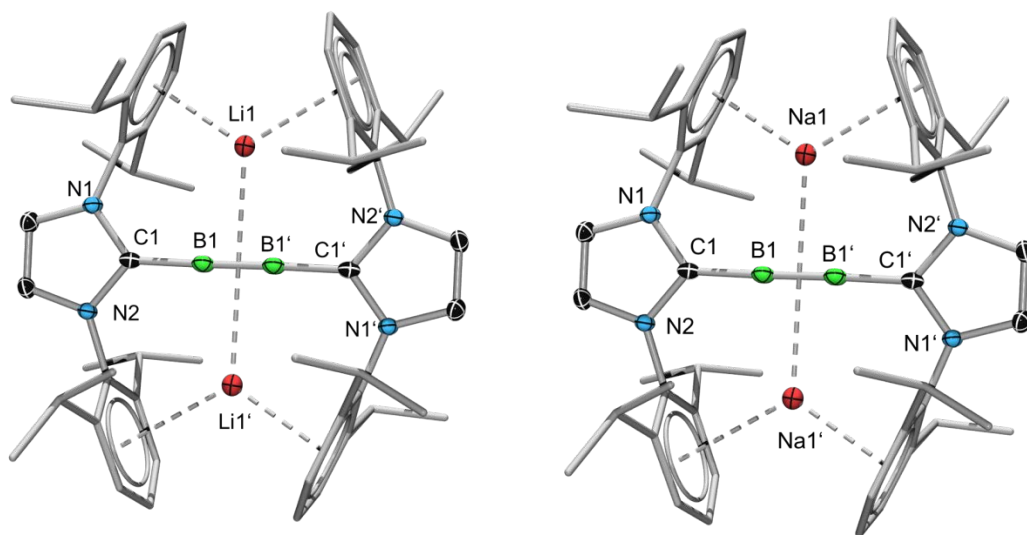


**Schema 31** Umsetzung von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit Lithium- und Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat.

Die  $^{11}B$ -MAS-NMR-Spektroskopie im Festkörper der Komplexe **46** und **47** zeigen ein breites Signal für die  $B_2$ -Einheit bei 2.6 (**46**) bzw. 1.9 ppm (**47**) sowie ein scharfes Signal bei  $-6.5$  ppm, welches dem  $[BArCl_4]^-$ -Gegenion zugeordnet werden kann. Die beobachtete Verschiebung der Resonanzen der  $B_2$ -Einheit von 39 ppm (**XXIII**) zu 17 ppm (**44** und **45**) zu 2.6 bzw. 1.9 ppm (**46** und **47**) verdeutlicht den Trend der schrittweisen Komplexierung der Alkalimetallkationen. Die Signale der jeweiligen Kationen können ebenfalls durch MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. So zeigt das  $^7Li$ -MAS-NMR-Spektrum von **44** zwei (isotrope) Signale bei  $-3.7$  und  $-4.1$  ppm mit gleicher Intensität. Im  $^{23}Na$ -MAS-NMR-Spektrum kann hingegen eine zentrale Resonanz mit einem Quadrupol-Pulvermuster zweiter Ordnung detektiert werden, welcher zwei annähernd gleich intensiven (isotropen) Signalen bei  $-8.7$  und  $-10.3$  ppm angepasst werden können. Die Aufspaltung der Kationensignale in je zwei Resonanzen gleicher Intensität lässt auf zwei unterschiedliche Kationenumgebungen in den Komplexen schließen. Dies sollte durch röntgenkristallographische Untersuchungen der beiden kristallinen Feststoffe (**46** und **47**) näher untersucht werden (Abbildung 62).

Die Struktur im Festkörper zeigt die Koordination von zwei Alkalimetallkationen an die zentrale  $B_2$ -Einheit des Diborins. Infolge der Komplexierung kommt es zu einer Drehung der NHC-Ligandensphäre von  $\sim 57^\circ$  auf ca.  $0^\circ$  und damit zu einer ekliptischen Anordnung der Phenylringe, welche die beiden Kationen zusätzlich stabilisieren. Die  $B-B$ -Bindungslängen betragen 1.452(6) Å (**46**) bzw. 1.459(4) Å (**47**) und bleiben somit verglichen mit der Bindungslänge in **XXIII** (1.449(3) Å) durch die Komplexierung unverändert. Dahingegen kann eine Bindungsverlängerung von ca. 3 pm in den  $B-C$ -

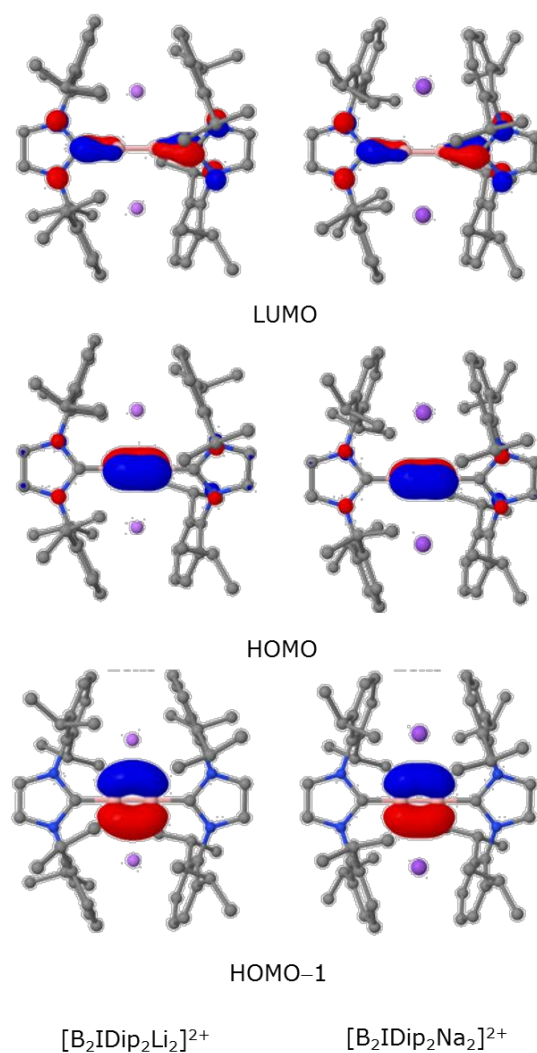
Bindungen beobachtet werden, welche mit der Komplexierung der Alkalimetallkationen einhergeht. Dies resultiert aus der geschwächten Rückbindung der Borzentren in die Carbenliganden und wird durch raman-spektroskopische Untersuchungen im Sinne einer Schwächung der BC-Kraftkonstante bestätigt (**XXIII**:  $f_R(\text{BC}) = 490, 488 \text{ N/m}$ ; **46**:  $f_R(\text{BC}) = 437 \text{ N/m}$ ; **47**:  $f_R(\text{BC}) = 420 \text{ N/m}$ ). Zusammen mit einer Vergrößerung der B–B-Kraftkonstanten (**XXIII**:  $f_R(\text{BB}) = 617 \text{ N/m}$ ; **46**:  $f_R(\text{BB}) = 658 \text{ N/m}$ ; **47**:  $f_R(\text{BB}) = 633 \text{ N/m}$ ) kann gesamt betrachtet eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen von  $1628 \text{ cm}^{-1}$  (**XXIII**) auf  $1594$  bzw.  $1554 \text{ cm}^{-1}$  (**46** bzw. **47**), d. h. zu niedriger Energie beobachtet werden.<sup>[45]</sup> Die Abstände der Kationen zu den beiden Borzentren betragen für Lithium  $2.514(5)$  und  $2.522(5) \text{ \AA}$  (**46**) sowie  $2.764(2)$  und  $2.768(2) \text{ \AA}$  für Natrium (**47**). Die durchschnittlichen Abstände der Kationen zu den Kohlenstoffatomen der Phenylringe sind im Vergleich deutlich länger (**46**:  $2.806$  und  $2.978 \text{ \AA}$ , **47**:  $2.863$  und  $2.933 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 62** Strukturen im Festkörper von **46** und **47** (Hauptisomere). Das Molekül liegt symmetrieadaptiert vor. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Gegenionen, die Ellipsoide der Aryl-Liganden sowie der Wasserstoffe nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **46**: B1–B1'  $1.452(6)$ , B1–C1  $1.516(4)$ , B1–Li1  $2.514(5)$ , B1–Li1'  $2.522(5)$ , C1–B1–B1'  $178.2(3)$ , N1–C1–C1'–N1'  $0.3(3)$ ; für **47**: B1–B1'  $1.459(4)$ , B1–C1  $1.523(3)$ , B1–Na1  $2.764(2)$ , B1–Na1'  $2.768(2)$ , C1–B1–B1'  $178.6(3)$ , N1–C1–C1'–N1'  $1.2(2)$ .

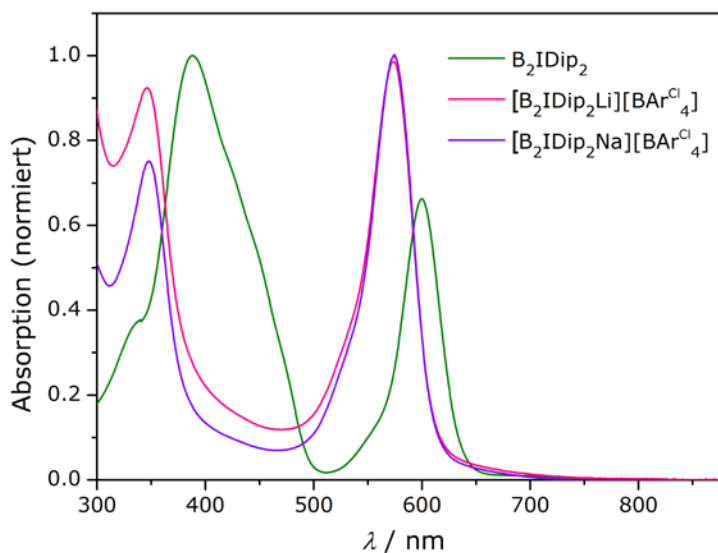
Neben den oben abgebildeten Strukturen wurde jeweils noch ein Nebenisomer zu einem geringen Anteil in den Kristallstrukturen gefunden. Dieses zeigt die Komplexierung von zwei Kationen an das B<sub>2</sub>-Fragment und, im Gegensatz zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch die Phenylringe, eine sekundäre Wechselwirkung mit den *Isopropylresten* der Aryl-Liganden. Der genaue Anteil dieses Nebenisomers beträgt im Falle des Natrium-Komplexes ca. 13 %. Für den entsprechenden Lithium-Komplex kann aufgrund der geringen Elektronendichte des Elements keine exakte Aussage getroffen werden. Die

Existenz dieser Nebenisomere kann jedoch nicht durch die angefertigten MAS-NMR-Experimente bestätigt werden. Wieso dennoch jeweils zwei Resonanzen für die Alkalimetallkationen in den MAS-NMR-Spektren detektiert werden, sollte durch Berechnungen der NMR-Verschiebungen mit der GIAO-Methode in Kooperation mit *Prof. Dr. Ashwini K. Phukan* geklärt werden. Diese ergeben, dass trotz der Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse die beiden Alkalimetallkationen des strukturoptimierten Hauptisomers magnetisch inäquivalent sind und somit in zwei Resonanzen resultieren. Die berechneten NMR-Verschiebungen liegen für **46** bei  $-4.9$  und  $-5.3$  ppm und stimmen somit mit den gemessenen Festkörper-NMR-Daten überein ( $-3.7$  und  $-4.1$  ppm). Für **47** werden ebenfalls zwei Verschiebungen bei  $0.2$  und  $0.4$  ppm ermittelt, welche allerdings größere Abweichungen von den gemessenen Resonanzen bei  $-8.7$  und  $-10.3$  ppm aufweisen. Zur Verifizierung der Methode wurden ebenfalls die erwarteten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der dikationischen (**46** und **47**) und der monokationischen Komplexe (**44** und **45**) sowie die entsprechenden  $^7\text{Li}$ -NMR-Verschiebungen von **44** berechnet, welche ebenfalls gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen (siehe V.1.4.4.6). Die Unterschiede zwischen den in der Kristallstruktur erhaltenen Information und den Ergebnissen, welche durch Strukturoptimierung in der Gasphase ( $\omega\text{B97XD/6-31+G}^*$ -Niveau) erhalten wurden, spiegelt sich auch in den variierten B–B-Bindungslängen wider. Im Gegensatz zur Struktur im Festkörper, in welchem keinerlei Einfluss der Komplexierung auf die B–B-Bindungslänge beobachtet werden kann, sind in den in der Gasphase optimierten Strukturen eine B–B-Bindungsverkürzung (**46**) bzw. Verlängerung (**47**) zu vernehmen. Diese Beobachtungen können durch Packungseffekte im Kristall erklärt werden. Zur näheren Analyse der elektronischen Struktur wurden weitere DFT-Rechnung in Zusammenarbeit mit *Dr. Alfredo Vargas* auf  $\omega\text{B97XD/6-31+G}^*$ -Niveau angefertigt. Diese zeigen, dass infolge der Komplexierung der Kationen durch das Diborin die negative Ladung der Borzentren ( $-0.156$  (**XXIII**),  $-0.384$  (**46**) bzw.  $-0.358$  (**47**)) und damit die Bindungsordnung steigen, was die erhöhten Wiberg Bindungsindizes ( $2.05$  (**XXIII**),  $2.36$  (**46**),  $2.35$  (**47**)) bestätigen. Der dadurch initiierte C–B– $\text{M}^+$ -Ladungsübergang resultiert schließlich in einer Polarisierung des  $\pi_{\text{BB}}$ -Orbitals. Wie bereits bei den B–B-Bindungslängen können auch hier Unterschiede der jeweiligen Metalle beobachtet werden. Die genauere Betrachtung der Grenzorbitale verdeutlicht eine weniger ausgeprägte Polarisierung des  $\text{B}_2$ -lokalisierten HOMO–1 im Falle des Natriums, was zu einer verlängerten B–B-Bindung und dadurch zu einem höheren Wiberg-Bindungsindex führt (Abbildung 63). Gesamt betrachtet können in beiden Fällen keinerlei Orbitalüberlappungen zwischen Alkalimetall und  $\text{B}_2$ -Fragment beobachtet werden, ebenso wenig fallen die Dispersionswechselwirkungen der Kationen mit den Phenylringen ins Gewicht. Somit wird vermutet, dass die stabilisierende Wechselwirkung in den Komplexen vorwiegend auf elektrostatische Interaktionen der Kationen mit dem  $\text{B}_2$ -Fragment basiert.



**Abbildung 63** Grenzorbitale der Komplexe **46** und **47** aus DFT-Rechnungen auf  $\omega$ B97XD/6-31+G\*-Niveau. Die Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

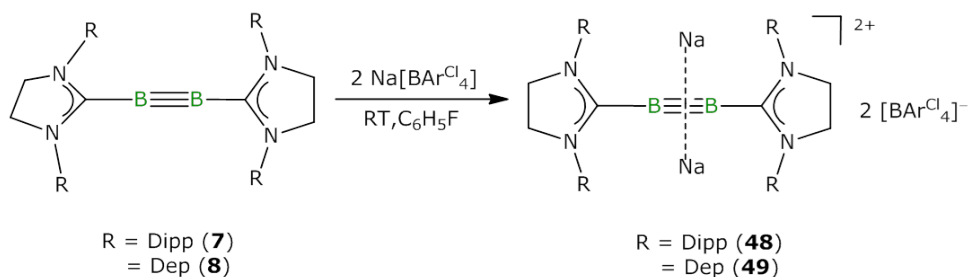
Aufgrund der Unlöslichkeit der beiden Komplexe **46** und **47** war die weitere Charakterisierung sehr limitiert, weshalb keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen angefertigt wurden. Lediglich von den monokationischen Komplexen **44** und **45** wurden aus den Reaktionslösungen UV/Vis-Spektren aufgenommen (Abbildung 64). Diese zeigen zwei lokale Maxima bei 574 und 346 nm (**44**) bzw. 575 und 348 nm (**45**), welche allerdings im Vergleich zu Diborin **XXIII** (600 und 385 nm) hypsochrom verschoben sind. Der Unterschied der Absorptionsbanden der Komplexe **44** und **45** ist dabei nur geringfügig vom komplexierten Alkalimetall abhängig. Eine Erklärung liefern auch hier die theoretischen Überlegungen (*vide supra*).



**Abbildung 64** UV/Vis-Spektren der Verbindungen **XXIII** (grün), **44** (pink) und **45** (violett). Die Spektren der Komplexe **44** und **45** wurden aus der Reaktionslösung in Fluorbenzol gemessen, weshalb eine Konzentrations- bzw. Extinktionskoeffizientenbestimmung nicht möglich war.

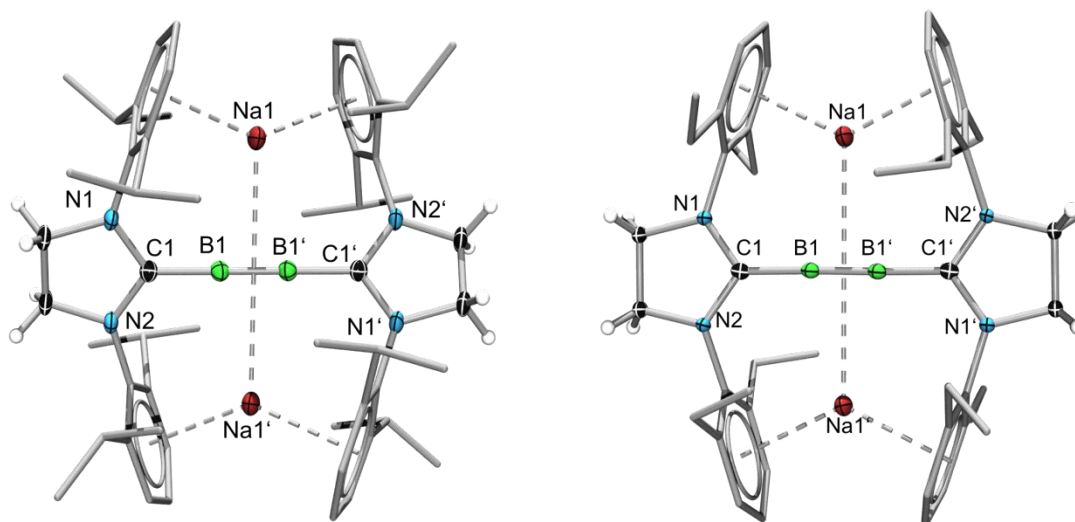
Neben Lithium- und Natriumkationen sollten auch weitere ein- und zweiwertige Kationen an das B<sub>2</sub>-Fragment des Diborins **XXIII** koordiniert werden. Hierzu wurden primär die entsprechenden Kationensalze durch direkte Synthese oder durch Umsalzung der Lithiumverbindungen mit den entsprechenden Metallhalogeniden hergestellt. Die Verwendung der Lithiumsalze ermöglichte dabei eine Reaktionskontrolle durch <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie. Als Gegenionen wurden neben den bereits bewährten Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat-Anionen auch das Tetrakis(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)borat und das Fluoroalkoxyaluminat ([Al(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) verwendet. Die anschließenden Reaktionen von **XXIII** mit K<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> und Mg<sup>2+</sup> scheiterte jedoch. Von der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Ingo Krossing* wurde zusätzlich ein schwach koordiniertes Ethinylzink-Kation in Kombination mit dem perfluorierten Aluminat ([Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) zu Verfügung gestellt. Auch hier gelang eine erfolgreiche Umsetzung nicht.

Die Synthese von Alkalimetallkomplexen der Diborine **7** und **8** konnte exemplarisch durch Umsetzung mit Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat nachempfunden werden. Analog zu der oben beschriebenen Reaktion kam es auch hier nach Zugabe der beiden Edukte in Fluorbenzol zu einem sofortigen Farbumschlag von grün nach violett und der Bildung der Komplexe **48** und **49** (Schema 32).



**Schema 32** Umsetzung von  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**) bzw.  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) mit Natriumtetrakis(3,5-dichlorophenyl)borat.

Aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindungen und dem enormen Arbeitsaufwand für die Anfertigung von Festkörper-NMR-Spektren wurde zur genaueren Charakterisierung der Komplexe **48** und **49** auf die Messung von MAS-NMR sowie weiteren Untersuchungen wie UV/Vis-Spektroskopie verzichtet. Die erfolgreiche Darstellung der Komplexe wurde durch Elementaranalyse sowie durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle bestätigt (Abbildung 65).



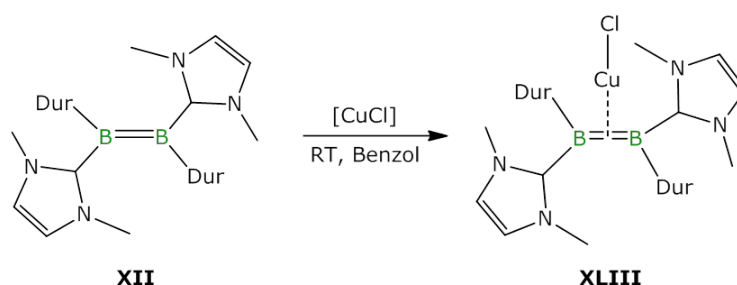
**Abbildung 65** Konstitution im Festkörper der Komplexe **48** und **49**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind lediglich die Kationen der Komplexe abgebildet. Die für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Auf die Darstellung der Ellipsoide der Ligandensphäre wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **48**: B1–B1' 1.463(4), B1–C1 1.529(2), B1–Na1 2.801(2), B1–Na1' 2.761(2), C1–B1–B1' 178.59(10), N1–C1–C1'–N1' 32.9(2); für **49**: B1–B1' 1.451(6), B1–C1 1.535(4), B1–Na1 2.790(3), B1–Na1' 2.809(3), C1–B1–B1' 178.6(3), N1–C1–C1'–N1' 2.6(3).

Der Vergleich der Bindungslängen mit den entsprechenden Bindungslängen der unkomplexierten Diborine **7** und **8** zeigt keine Veränderung der Bor–Bor-Bindungslängen (**48**: 1.463(4) Å, **7**: 1.465(2) Å und **49**: 1.451(6) Å, **8**: 1.452(4) Å), wie dies bereits bei den Verbindungen **46** und **47** beobachtet werden

konnte. Zudem kommt es in beiden Natrium-Komplexen zu einer Umorientierung der Aryl-Liganden, was zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Kationen durch die Phenylringe führt. Interessanterweise ist der Torsionswinkel bei **49** wie bereits in den oben beschriebenen Komplexen **46** und **47** annähernd  $0^\circ$ , in **48** hingegen beträgt der N–C–N-Winkel  $32.9(2)^\circ$ . Der Grund für diese Abweichungen könnte auf sterische Effekte der *Isopropylgruppen* zurückgeführt werden, welche aufgrund der veränderten Geometrie des NHC-Rückgrats repulsiv wechselwirken und so der idealen, ekliptischen Anordnung ausweichen. Die auf B3LYP/6-311G\*-Niveau optimierte Struktur weist ebenfalls einen Diederwinkel von  $30^\circ$  auf und bestätigt, dass eine ekliptische Anordnung der NHC-Ebenen aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Ebenfalls auffällig ist, dass in den Festkörperstrukturen der Komplexe **46** und **47** keine Nebenisiomere beobachtet werden konnten.

## 2.7 Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Komplexen

Die Reaktion einer Bor–Bor-Mehrfachbindung mit einer Kupfer(I)-Spezies unter Bildung eines Kupfer(I)-Komplexes konnte bereits *Dr. Philipp Bissinger* 2015 erfolgreich durchführen.<sup>[70]</sup> Hierfür setzte er das IMe-stabilisierte Bisduryldiboren **XV** mit Kupfer(I)-chlorid bei Raumtemperatur um und konnte den gebildeten Komplex **XLIII** in 56 % Ausbeute isolieren (Schema 33).

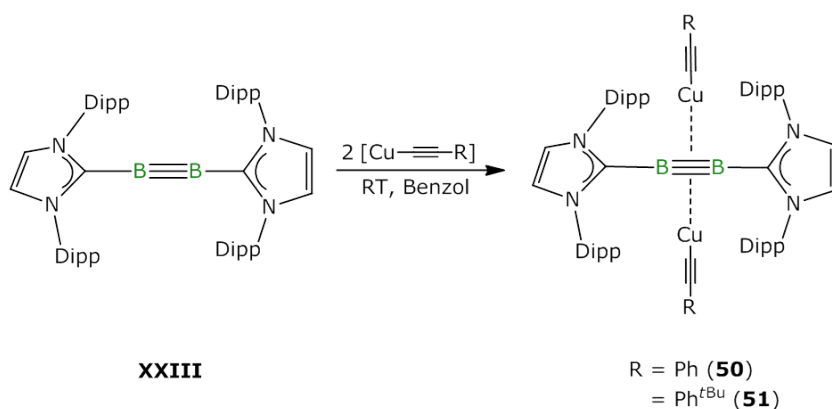


**Schema 33** Reaktion des IMe-stabilisierten Diborens **XV** mit Kupfer(I)-chlorid.<sup>[71]</sup>

Neben dem besonderen Bindungsmotiv, welches die Koordination des Kupferfragments T-förmig an die B–B-Bindung zeigt, sind vor allem die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung unerwartet und daher besonders interessant. Emissionsmessungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Dr. Andreas Steffen* zeigen für den Komplex eine starke Fluoreszenz bei 578 nm mit einer Stokes-Verschiebung von  $6700\text{ cm}^{-1}$ . Selbst bei tiefen Temperaturen (77 K) kann lediglich Fluoreszenz beobachtet werden. Dies ist für Übergangsmetallkomplexe ungewöhnlich, da aufgrund des Schweratomeffekts und der resultierenden Spin-Bahn-Kopplung durch das Kupferatom eine Auslöschung der Emission aus dem  $S_1$ -Zustand mittels „Intersystemcrossing“ in den  $T_1$ -Zustand zu erwarten wäre. Eine Begründung dafür liefert die Bindungssituation des Komplexes, welche in den Grenzorbitalen verdeutlicht wird. Es zeigt sich, dass diese hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kupfer und dem  $B_2$ -Fragment beruht ( $-145\text{ kcal/mol}$ ) und der kovalente

Anteil (-68 kcal/mol) einen geringeren Beitrag zur Bindungsbildung leistet. Der Metallanteil in den Grenzorbitalen ist dadurch minimiert und das Fragment besitzt nahezu ausschließlich Ligandcharakter, weshalb das Kupferatom trotz Schweratomeffekt am Ladungstransfer (CT) im angeregten Zustand  $S_1$  nicht beteiligt ist.

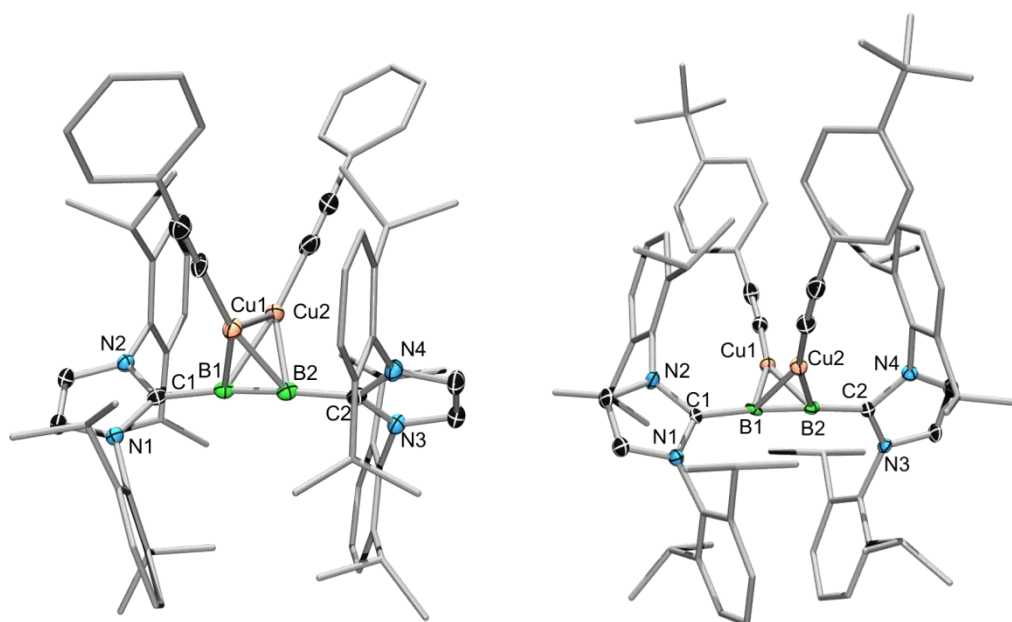
Die Reaktivität einer Bor-Bor-Mehrfachbindung mit Kupfer(I)-chlorid untersuchte *Dr. Jan Mies* während seiner Dissertation am Beispiel des  $B_2IDip_2$  (**XXIII**). Dabei konnte er die Bildung einer Komplexverbindung **XXVII** beobachten, in welcher drei Kupfereinheiten in einer T-förmigen Anordnung an das  $B_2$ -Fragment des Diborins koordinierten (*vide supra*).<sup>[31]</sup> Neben dem Kupfer(I)-chlorid-Komplex konnte er zudem den zweikernigen Komplex **XXVIII** mit TMS-substituiertem Kupfer(I)-alkinyl synthetisieren. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nun, die beiden Synthesen nachzuentdecken und die Bibliothek der Diborin-Kupfer-Verbindungen zu erweitern.<sup>[72]</sup> Hierfür konnten zwei weitere substituierte Kupferalkinyle hergestellt werden und anschließend durch Reaktion mit  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) die entsprechenden Komplexe **50** und **51** in Ausbeuten von 41 und 52 % synthetisiert werden (Schema 34).<sup>[73]</sup>



**Schema 34** Umsetzung von **XXIII** mit dem Phenyl- und 4-*tert*-Butylphenyl-substituierten Kupfer(I)-alkinyl.

<sup>11</sup>B-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen für beide Verbindungen ein Signal bei 2.9 (**50**) bzw. 2.8 ppm (**51**). Die Protonenspektren zeigen je einen Signalsatz für die Carbenliganden sowie die Arylreste der Kupfereinheit. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren können neben den quartären Signalen der Ethinylgruppe bei 131.7 und 100.3 (**50**) bzw. 131.5 und 100.0 (**51**) ppm die Signale der Carbenkohlenstoffe bei 158.0 (**50**) und 158.6 ppm (**51**) gefunden werden. Der Einfluss des *para*-Substituenten auf die NMR-Signale ist demnach sehr gering. Durch Kristallisation aus Pentan konnten Einkristalle gewonnen werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 66).

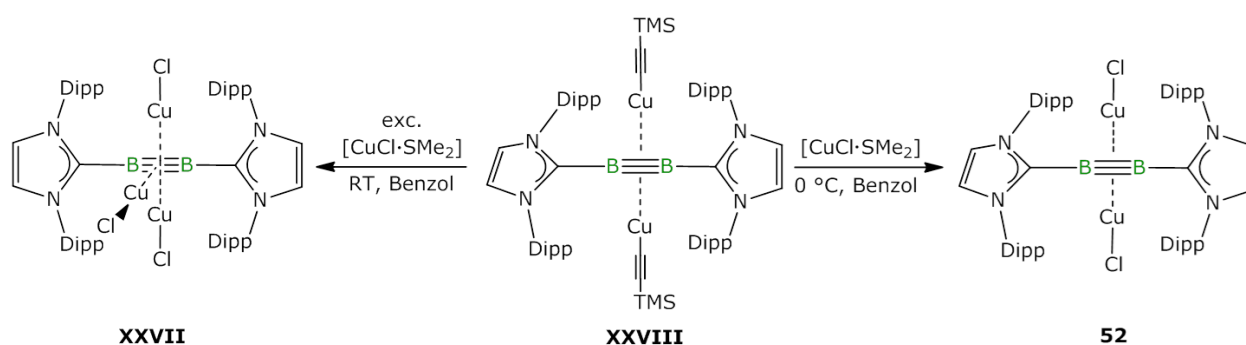




**Abbildung 66** Konstitution im Festkörper von **50** und **51**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Ellipsoide der Arylliganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **50**: B1–B2 1.472(3), B1–C1 1.534(3), B2–C2 1.534(3), B1–Cu1 2.108(2), B1–Cu2 2.120(2), B2–Cu1 2.119(2), B2–Cu2 2.096(2), Cu1–Cu2 2.694(1), C1–B1–B2 169.1(2), B1–B2–C2 168.5(2), Cu1–B1–Cu2 79.18(7), Cu1–B2–Cu2 79.46(7); für **51**: B1–B2 1.470(8), B1–C1 1.541(7), B2–C2 1.531(7), B1–Cu1 2.107(5), B1–Cu2 2.064(5), B2–Cu1 2.108(5), B2–Cu2 2.081(5), Cu1–Cu2 3.363(1), C1–B1–B2 169.6(4), B1–B2–C2 169.8(4), Cu1–B1–Cu2 107.5(2), Cu1–B2–Cu2 106.8(2).

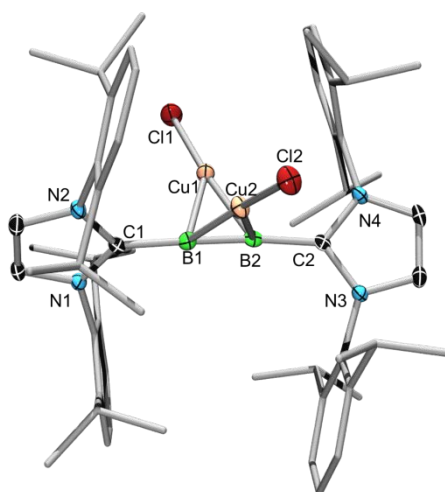
Wie bereits für Verbindung **XXVIII** konnte auch hier eine Komplexierung von je zwei Kupferethinyleinheiten beobachtet werden. Ein Vergleich der Bindungsparameter zeigt, dass in beiden Fällen die B–B-Bindung im Vergleich zum nichtkoordinierten B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) leicht von 1.449(3) auf 1.472(3) (**50**) bzw. 1.470(8) Å (**51**) verlängert ist. Die Bindungslängen befinden sich damit (im Rahmen der Messgenauigkeit) im gleichen Bereich wie die des von *Mies* synthetisierten TMS-substituierten Komplexes **XXVIII** (1.478(3) Å). Die zentrale CBBC-Einheit weicht infolge der Koordination der Kupfereinheiten leicht von der Linearität ab und misst 169.1(2) und 168.5(2)° (**50**) bzw. 169.6(4) und 169.8(4)° (**51**). Besonders auffällig ist, wie bereits aus den Sturkturbildern hervorgeht, der Unterschied in den Kupfer–Kupfer-Bindungslängen. Während bei **50** ein Cu–Cu-Abstand von 2.694(1) Å gemessen wird und damit eine partielle Cu–Cu-Wechselwirkung existiert, liegt die Bindungslänge in **51** bei 3.363(1) Å. Ein Grund dafür könnte der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe sein, welcher eine andere Anordnung im Festkörper verhindert. Die Strukturen im Festkörper, insbesondere im Hinblick auf die Anordnung der Kupfereinheiten, sollten eine Koordination eines dritten Kupferfragments eigentlich ermöglichen, jedoch lieferte die Umsetzung von **XXVIII** auch mit einem Überschuss an Kupfer(I)-alkinyl ausschließlich den zweikernigen Komplex. Aus diesem Grund wurde versucht, durch Zugabe von

Kupfer(I)-chlorid zu Komplex **XXVIII** den sterischen Faktor zu umgehen und einen gemischten, dreikernigen Komplex zu synthetisieren. Bei der Umsetzung von **XXVIII** mit einem Überschuss an Kupfer(I)-chlorid-SMe<sub>2</sub>-Addukt konnte dabei die Bildung der Verbindung **XXVII** beobachtet werden. Im Gegensatz zur direkten Synthese verlief diese Darstellung quantitativ und ohne Bildung von elementarem Kupfer durch Redoxreaktionen. Wurde **XXVIII** hingegen mit einem Äquivalent des SMe<sub>2</sub>-Adduktes von Kupfer(I)-chlorid in Benzol umgesetzt, so lieferte bereits das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung einen Hinweis auf die Bildung eines neuen Produkts (**52**) mit einer Verschiebung von -0.5 ppm. Durch Entfernen des Lösungsmittels und Zugabe von Pentan konnte schließlich ein gelber Feststoff in 46 % Ausbeute isoliert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **52** zeigt, wie auch die zuvor synthetisierten Kupferkomplexe, einen Signalsatz für die Carbenliganden, allerdings kann kein Signal für die TMS-Gruppen des Kupfer(I)-alkynyls gefunden werden. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden lediglich Resonanzen für die Kohlenstoffatome des Carbenliganden detektiert. Es wird daher vermutet, dass anstelle der Komplexierung eines dritten Kupferfragments an die B<sub>2</sub>-Einheit des Diborins beide Kupferalkynyle durch Kupferchlorid-Einheiten substituiert wurden (Schema 35).



**Schema 35** Reaktion von **XXVIII** mit Überschuss bzw. stöchiometrischer Menge an SMe<sub>2</sub>-Addukt von Kupfer(I)-chlorid.

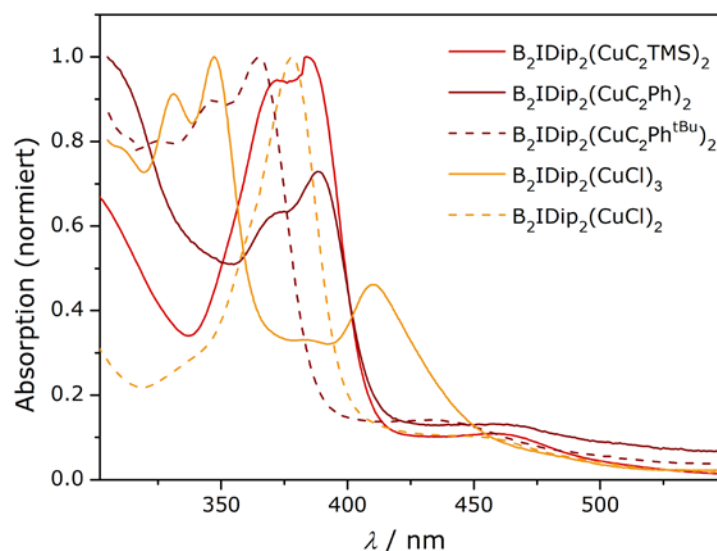
Durch langsame Kristallisation einer gesättigten Benzollösung von **52** konnten für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten werden, welche die durch die NMR-Spektroskopie vermutete Struktur von **52** bestätigten (Abbildung 67). Die B–B-Bindungslänge in **52** beträgt 1.486(5) Å und ist verglichen mit den anderen zweikernigen Komplexen (**XXVIII**, **50** und **51**) leicht verlängert, im Vergleich zum dreikernigen Komplex **XXVII** hingegen um etwa 4 pm verkürzt. Die durch die Komplexierung bedingte Abweichung von der Linearität des zentralen CBBC-Fragments ist durch den geringeren sterischen Anspruch der Chloride weniger stark ausgeprägt (172.8(3) und 171.4(3); vgl. **XXIII**: 173.3(2)° und 173.0(2)°). Der Kupfer–Kupfer-Abstand in **52** beträgt 3.250(1) Å und der Cu–B–Cu-Bindungswinkel 102.56(14) und 103.03(13)°. Die Anordnung der Kupferfragmente im Festkörper ist damit vergleichbar mit der in Verbindung **51**, kann hier jedoch nicht mit dem sterischen Anspruch der Kupfer(I)-chlorid-Einheiten erklärt werden.



**Abbildung 67** Struktur im Festkörper von **52**. Die für die Bindungsdiskussion relevanten Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.486(5), B1–C1 1.541(4), B2–C2 1.545(4), B1–Cu1 2.087(3), B1–Cu2 2.080(3), B2–Cu1 2.075(3), B2–Cu2 2.078(3), Cu1–Cu2 3.250(1), C1–B1–B2 172.8(3), B1–B2–C2 171.4(3), Cu1–B1–Cu2 102.56(14), Cu1–B2–Cu2 103.03(13).

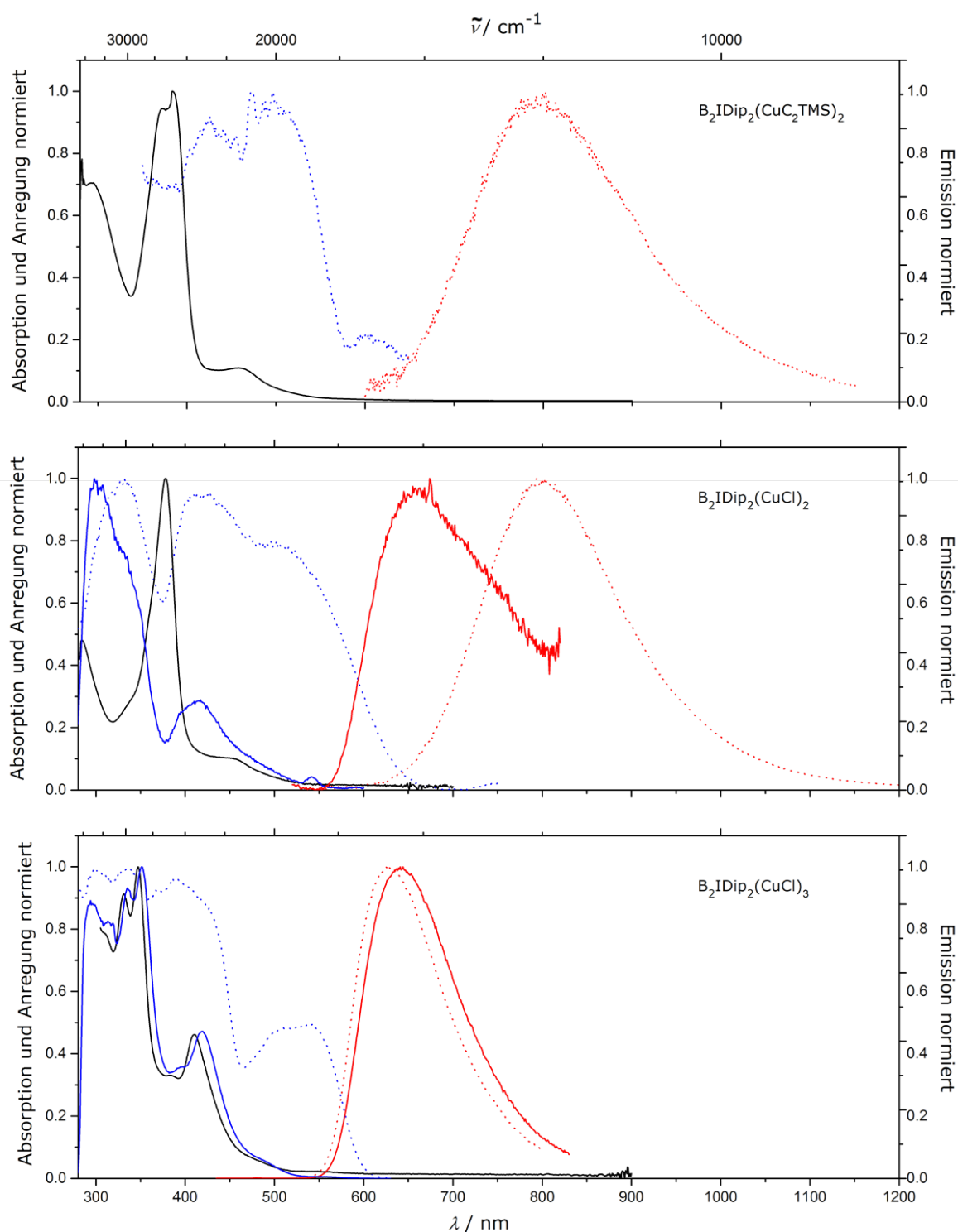
Aufgrund der Vielzahl unterschiedlich substituierter Kupferkomplexe lag es nahe, diese auf ihre unterschiedliche elektronischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Die erste Differenzierung konnte bereits durch simples Betrachten der NMR-Proben unter der UV-Lampe gemacht werden. Während bei den zweikernigen Komplexen keine Lumineszenz beobachtet werden konnte, zeigte der dreikernige Komplex starke, schon bei Raumtemperatur ersichtliche Lumineszenz. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Dr. Andreas Steffen* wurden deshalb die Verbindungen **XXVII**, **XXVIII** und **52** photophysikalisch untersucht. Im Vorfeld wurden bereits die UV/Vis-Spektren der Komplexe **XXVII**, **XXVIII**, **50**, **51** und **52** aufgenommen, um Informationen über den Einfluss des Kupfer-Substituenten auf das Absorptionsverhalten zu erhalten. Die Absorptionsspektren der Verbindungen zeigen eine ähnliche Grundstruktur im Sinne zweier nahe beieinander liegender, intensiver Maxima zwischen 330 und 385 nm, welche mit Ausnahme von Verbindung **52** klar zugewiesen werden können (**XXVII**: 347 und 331 nm, **XXVIII**: 384 und 372 nm; **50**: 388 und 373 nm; **51**: 365 und 347 nm, **52**: 378 nm). Die niederenergetische Bande stellt dabei das globale Maximum dar. Daneben weisen alle Verbindungen eine rotverschobene Schulterbande zwischen 400 und 460 nm auf (**XXVII**: 410 nm, **XXVIII**: 458 nm; **50**: 463 nm; **51**: 433 nm; **52**: 450 nm), die lediglich im dreikernigen Komplex **XXVII** sehr intensiv auftritt und ein weiteres lokales Maximum darstellt. Die jeweiligen Absorptionsbanden liegen für Verbindung **51** im rotverschobenen Bereich und weisen für den dreikernigen Komplex **XXVII** die höchst energetischen Übergänge auf. Neben elektronischen Effekten der Substituenten und ihrer Anzahl im Komplex selbst könnte auch der sterische Einfluss der Liganden die Geometrie des Komplexes

insoweit verändern, dass eine energetische Verschiebung der Absorptionsbanden resultiert. Dies spielt vor allem bei den elektronisch sehr ähnlichen Kupferalkinyl-Komplexen eine nicht zu vernachlässigende Rolle, wie anhand der Absorptionsspektren erkannt werden kann (Abbildung 68).



**Abbildung 68** Absorptionsspektren des Komplexes **XXVII** (in Dichlormethan) und der Verbindungen **XXVIII**, **50**, **51** und **52** in Toluol. Die Absorptionsmaxima der Spektren sind jeweils auf 1 normiert.

Im Arbeitskreis von *Dr. Andreas Steffen* wurden zusätzlich weitere photophysikalische Eigenschaften der Komplexe **XXVII**, **XXVIII** und **52** untersucht. Hierfür wurden neben Messreihen in Lösung auch Messungen im Festkörper angefertigt. Eine Gegenüberstellung aller gemessenen Daten ist in Abbildung 69 und Tabelle 7 abgebildet. Für **XXVIII** konnte aufgrund der schwachen Emission das Anregungs- und Emissionsspektrum lediglich im Festkörper aufgenommen werden. Wie bereits oben diskutiert, besitzen alle drei Verbindungen starke Absorptionsbanden mit Maxima zwischen 330 und 385 nm sowie eine kleinere Schulter zwischen 400 und 450 nm, welche für **XXVII** aufgrund der hohen Intensität ein weiteres, lokales Maximum darstellt. Im Falle des  $B_2IDip_2(CuCl)_3$  (**XXVII**), dessen Anregungsspektrum sehr gut mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmt, kann durch eine Anregung bei 420 nm sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine intensive orange-rote Emission bei 628 nm bzw. 641 nm detektiert werden. Die Quantenausbeute dieser Emission beträgt in Lösung  $\Phi = 0.29$ . Aufgrund der vergleichsweise langen Lebensdauer von 26.45  $\mu s$  kann dieser Strahlungsprozess als Phosphoreszenz aus dem angeregten Zustand  $T_1$  eingestuft werden.



**Abbildung 69** Absorptions- (schwarz), Anregungs- (blau) und Emissionsspektren (rot) der Verbindungen  $B_2IDip_2(Cu_2TMS)_2$  (**XXVIII**),  $B_2IDip_2(CuCl)_2$  (**52**) und  $B_2IDip_2(CuCl)_3$  (**XXVII**). Die durchgezogenen Linien entsprechen den jeweiligen Spektren in Lösung, während die gepunkteten Linien Messungen im Festkörper darstellen.

Im Gegensatz dazu gestaltete sich die Untersuchung und Bestimmung der Lumineszenz der Dikupfer-Komplexe **XXVIII** und **52** schwieriger, da beide Verbindungen nur sehr schwach emittierten. Im Festkörper zeigen beide Verbindungen eine sehr breite Emissionsbande (620–1150 nm) im Nahinfrarotbereich mit einem Maximum bei 805 nm. Für **52** kann eine Quantenausbeute von 3 % bestimmt werden sowie eine Lebensdauer von 25  $\mu\text{s}$ , was ebenfalls in den Bereich von Phosphoreszenz fällt. Eine analoge Messung in Toluol liefert für den Dikupfer(I)-chlorid Komplex **52** eine noch geringere Quantenausbeute von 1 %. Interessant ist jedoch, dass das Emissionsmaximum verglichen mit dem im Festkörper um 131 nm blauverschoben bei 674 nm liegt.

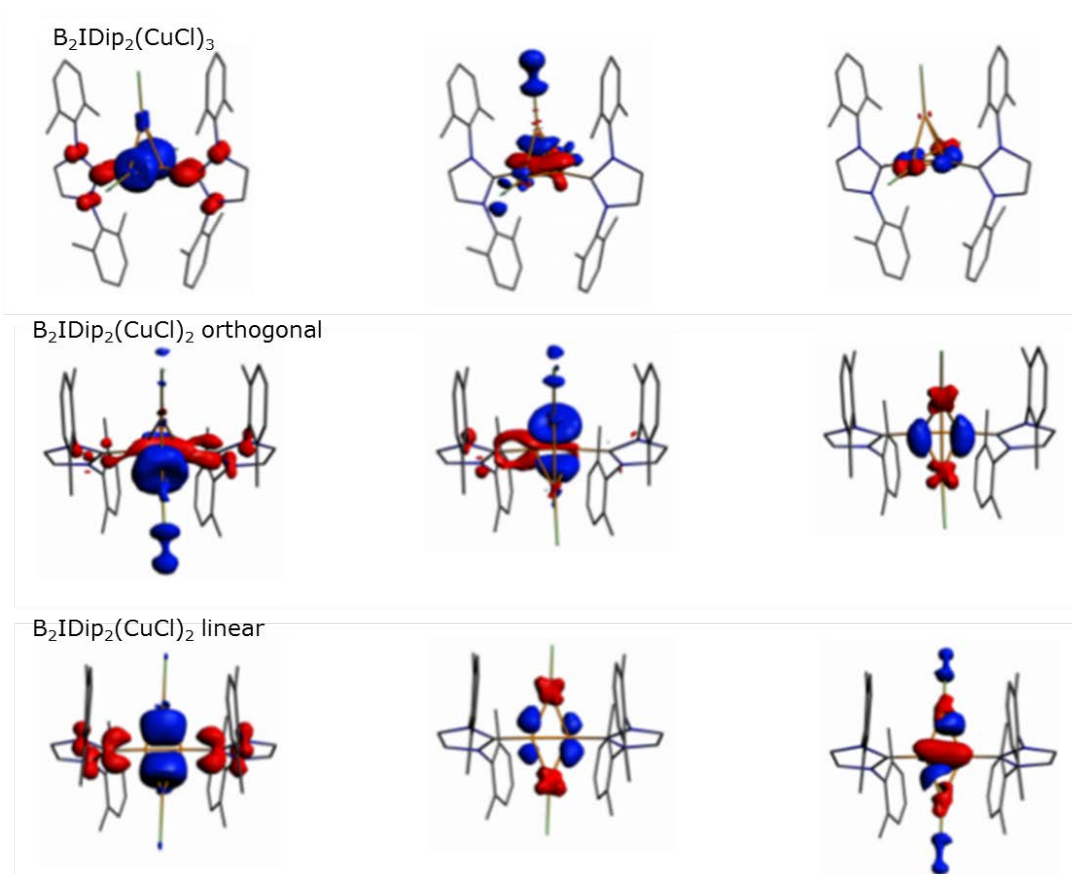
**Tabelle 7** Übersicht über die photophysikalischen Daten der Kupferkomplexe **XXVIII**, **52** und **XXVII**. Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Messdaten in Lösung.

Verbindung	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Phi$	$\tau/\mu\text{s}$
<b>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(CuC<sub>2</sub>TMS)<sub>2</sub> (XXVIII)</b>	384, 485	805(–) <sup>a</sup>	–	–
<b>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(CuCl)<sub>2</sub> (52)</b>	378, 450	805 (674)	0.03 (0.01)	25 (2.0)
<b>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(CuCl)<sub>3</sub> (XXVII)</b>	336, 352, 420	628 (641)	0.58 (0.29)	52 (26)

<sup>a</sup> Emission zu schwach für genauere Bestimmungen

Einen Grund für die schwache Emission könnte ein Vergleich von Absorptions- und Anregungsspektren liefern, da die Anregung jeweils am Maximum der Absorption ein Minimum aufweist.<sup>[74]</sup> Dies führt bei Anregung bei exakt dieser Wellenlänge (des Absorptionsmaximums) nur zu einer geringen Population des Triplettzustands, aus welchen die strahlende Desaktivierung erfolgt. Kashas Regel ist somit nicht erfüllt, da eine strahlende Emission aus dem niederenergetischen, angeregten Zustand durch andere Desaktivierungsprozesse unterbunden wird.<sup>[75]</sup> Welche Prozesse nach der Anregung erfolgen und wieso diese Verbindungen verglichen mit den Diboren-Analoga phosphoreszieren, sollen quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP\*/TZP-Niveau unter Anwendung der ETS-NOCV-Methode klären, die in Kooperation mit *Dr. Alfredo Vargas* durchgeführt wurden. Zur Vereinfachung wurden lediglich die Kupferchlorid-Komplexe **XXVII** und **52** genauer untersucht sowie zur schnelleren Optimierung die *Isopropylgruppen* des Liganden durch Methylgruppen ersetzt. Für **52** wurde neben der im Kristall vorliegenden, orthogonalen Geometrie der Kupferliganden noch ein weiteres Strukturisomer mit einer linearen Anordnung der Kupferfragmente betrachtet. Zur näheren Analyse der Bindungssituation wurden primär die unterschiedlichen Anteile an elektrostatischer und kovalenter Wechselwirkung sowie repulsiven Pauli-Abstoßungen zwischen den Kupferzentren und dem B<sub>2</sub>-Fragment mithilfe von Zersetzungsenergien berechnet. Dabei ergeben sich für **XXVII** Energiewerte von –212.65 kcal/mol für die kovalenten, –432.16 kcal/mol für die elektrostatischen Beiträge und 449.01 kcal/mol Pauli-Abstoßung zur Bindung. Für Verbindung **52** hingegen werden Energien von –130.32 kcal/mol für die kovalenten, –289.68 kcal/mol für die elektrostatischen und 283.14 kcal/mol für

die Pauli-Wechselwirkungen berechnet. Der Unterschied in der Geometrie der Kupfereinheiten im Dikupferkomplex macht dabei eine Energiedifferenz von wenigen kcal/mol aus ( $\Delta E_{\text{Kov.}} = -127.56$  kcal/mol;  $\Delta E_{\text{Elektr}} = -283.32$  kcal/mol;  $\Delta E_{\text{Pauli}} = 271.72$  kcal/mol). In allen Fällen ergibt sich somit ein nicht zu vernachlässigender Anteil für die an der Bindungsbildung beteiligten Orbitalwechselwirkungen. Die Größenordnung der Energien spiegelt zusätzlich die bereits in der Einleitung erwähnte schrittweise exotherme Komplexierung von Kupferfragmenten an die B<sub>2</sub>-Einheit wider, was bereits während der Versuchsdurchführung durch Variierung der Äquivalente an Kupferchlorid zu **XXVIII** bestätigt werden konnte. Zusätzlich zu den Zersetzungsenergien wurden Deformationsdichten berechnet, welche den Elektronenfluss zwischen B<sub>2</sub>-Einheit und Kupferfragment widerspiegeln sollen und damit einen weiteren Hinweis auf Orbitalwechselwirkungen geben können (Abbildung 70).

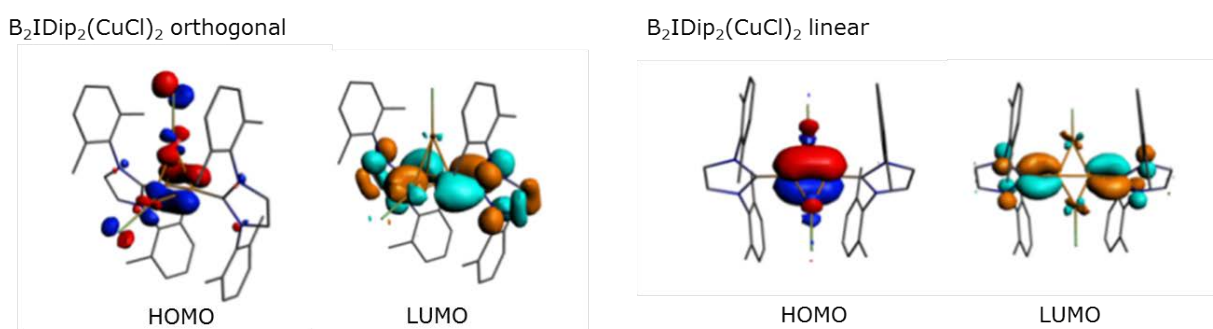


**Abbildung 70** Übersicht über die ersten drei Deformationsdichten der vereinfachten Strukturen der Komplexe  $B_2IDip_2(CuCl)_3$  (**XXVII**) und  $B_2IDip_2(CuCl)_2$  (**52**), absteigend geordnet nach ihren Eigenwerten bzw. nach ihren Wechselwirkungsanteil.

In allen Fällen können Elektronendichten gefunden werden, welche von den Diborin-basierten Orbitalen in die Kupfer-basierten Orbitale fließen, was somit die Spin-Bahn-Kopplung und damit eine Interkombination von Singulett- zu Triplettzuständen ermöglicht. Dies erklärt die strahlende Desaktivierung der Komplexe durch Phosphoreszenz, welche in den Diboren-Analoga nicht beobachtet



werden konnte.<sup>[70]</sup> Nähere Betrachtungen der beiden Konformationsisomere von **52** zeigen, dass die lineare Geometrie um 4.77 kcal/mol stabiler ist als die orthogonale Anordnung der Kupfereinheiten. Dies spiegelt sich vor allem in der Differenz der Pauli-Abstoßungsenergien wider. Neben einer geringeren Pauli-Abstoßung ist der Anteil an kovalenter und elektrostatischer Wechselwirkung in der linearen Konformation allerdings auch geringer. Dies führt dazu, dass der Elektronenfluss zwischen dem konjugierten CBBC-Fragment und dem Metallzentrum, welcher durch die Deformationsdichten verdeutlicht wird, in der orthogonalen Geometrie höher ist. Es besteht hier demnach eine größere Orbitalüberlappung, was das Auftreten dieser bevorzugten Geometrie erklären könnte. Auch die Grenzorbitale der beiden Isomere zeigen, dass ein Intra-Ligand-( $\pi$ - $\pi^*$ )-Übergang der orthogonalen Geometrie von **52** bevorzugt ablaufen kann (Abbildung 71).



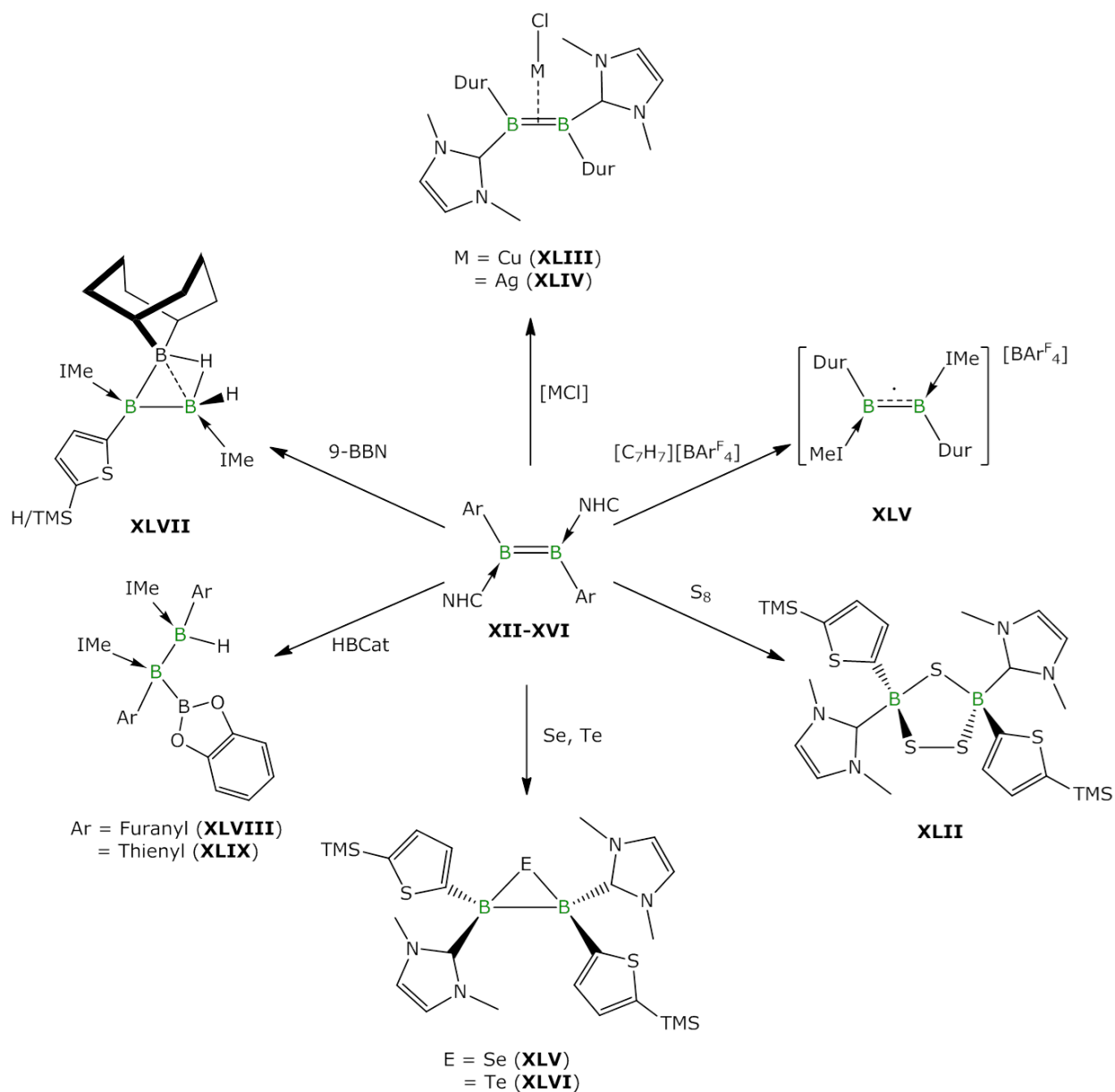
**Abbildung 71** Grenzorbitale der beiden Konformere von  $B_2IDip_2(CuCl)_2$  (**52**).

Aufgrund der großen Flexibilität des Dikupferkomplexes **52** sowie der geringen Barriere zwischen den beiden Konformeren (linear und orthogonal) ist es denkbar, dass sich die Geometrie im angeregten Zustand verändert. Ein Anzeichen dafür gibt bereits das Anregungsspektrum, welches nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt (Abbildung 69). Es ist demnach wahrscheinlich, dass hohe Quantenausbeuten durch Konformationsumwandlungen oder einfache Sturkurverzerrungen im angeregten Zustand verhindert werden, da das gebildete Konformer ein effektives Intersystem crossing aufgrund einer schlechteren Orbitalüberlappung und damit Spin-Bahn-Kopplung nicht ermöglicht. Die Emission wird verbreitert und schwächer. Durch die Koordination eines dritten Kupferfragments entfällt aus sterischen Gründen die Möglichkeit zur Konformationsänderung der Metallzentren, was eine starke Lumineszenz mit guten Quantenausbeuten hervorbringt. Die starke Verschiebung der Emissionsbande für **52** zwischen Lösungs- und Festkörperspektroskopie und die darauf basierende Verkleinerung der Stokes-Verschiebung könnte auf den Einfluss des Lösungsmittels auf die energetische Lage der Potentialtöpfe des Grund- bzw. angeregten Zustand zurückzuführen sein. Für eine nähere Erläuterung bedarf es allerdings noch weiteren Untersuchungen, da nicht abschließend geklärt werden konnte, ob die Anzahl der Kupferfragmente oder lediglich die Anordnung dieser zueinander für deren Emissionsverhalten entscheidend ist.



### 3. Reaktivitätsstudien von Diborenen

Die durch zweifache Reduktion der Basenaddukte  $B_2Br_4L_2$  (**1a**, **3a**, **5a**, **6a**, **XXII**, **XXIX** und **XXX**) synthetisierten Dibromdiborene stellen die erste Verbindungsklasse von Bor–Bor-Doppelbindungssystemen dar, welche Bromide als Substituenten tragen. Aufgrund der Halogen-induzierten, veränderten elektronischen Eigenschaften dieser Diborene ist es von besonderem Interesse, deren Reaktivität näher zu untersuchen und mit denen von Aryl-substituierten Diborenen zu vergleichen. Typische Reaktivitäten der in unserer Gruppe untersuchten Diborene sind neben Umsetzungen mit Chalkogenen (S, Se und Te)<sup>[29, 57]</sup> oder  $d^{10}$ -Metall(I)-chloriden (*vide supra*)<sup>[14, 70]</sup> Hydroborierungsreaktionen<sup>[76]</sup> oder die Oxidation zum Monokation<sup>[47]</sup> (Schema 36).

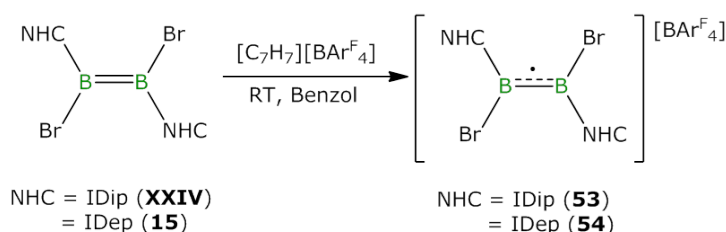


**Schema 36** Übersicht über die Reaktivitäten NHC-stabilsierter Diaryldiborene.

Halogenid-Liganden spielen vor allem in der organischen Chemie eine wichtige Rolle in Substitutionsreaktionen.<sup>[77]</sup> Deshalb liegt bei den Reaktivitätsuntersuchungen zu den Dibromdiborenen ein besonderes Augenmerk auf der Substitution des Halogenid-Liganden, welche damit einen Zugang zur Synthese neuer Diborene schaffen soll.

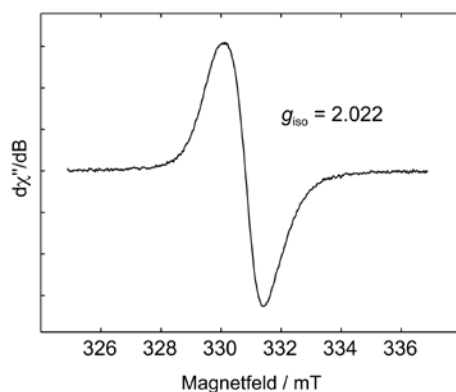
### 3.1 Oxidation zum Monokation

Grundlage der Reaktivität gegenüber Oxidationsmitteln stellen die cyclovoltammetrischen Untersuchungen dar, die im Zuge der Synthese der Diborene durchgeführt wurden. Diese zeigen je eine reversible Oxidation des entsprechenden Diborens bei ca.  $-1.30$  V ( $-1.32$  für **XXIV**,  $-1.28$  für **15**) und liegen damit im Bereich des Potentials der ersten Oxidation des IMe-stabilisierte Bisduryldiborens (**XV**,  $-1.55$  V), welches bereits mittels Tropyliumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat ( $E^0 = -0.65$  V in Acetonitril) zum Monoradikalkation oxidiert werden konnte.<sup>[47]</sup> Analog dazu sollten auch die Dibromdiborene **XXIV** und **15** zu den entsprechenden Monokationen umgesetzt werden (Schema 37). Die Reaktionen wurden in deuteriertem Benzol im NMR-Rohr-Maßstab durchgeführt und zeigten nach Zugabe des Oxidationsmittels einen sofortigen Farbumschlag von grün nach rot. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann daraufhin jeweils eine Resonanz bei  $-5.9$  ppm beobachtet werden, welche dem Boratanion ( $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ) zugeordnet werden kann. Weitere Signale für die  $\text{B}_2$ -Einheiten der jeweiligen Diborene werden nicht detektiert, was einen Hinweis auf die Bildung von Radikalspezies geben könnte.



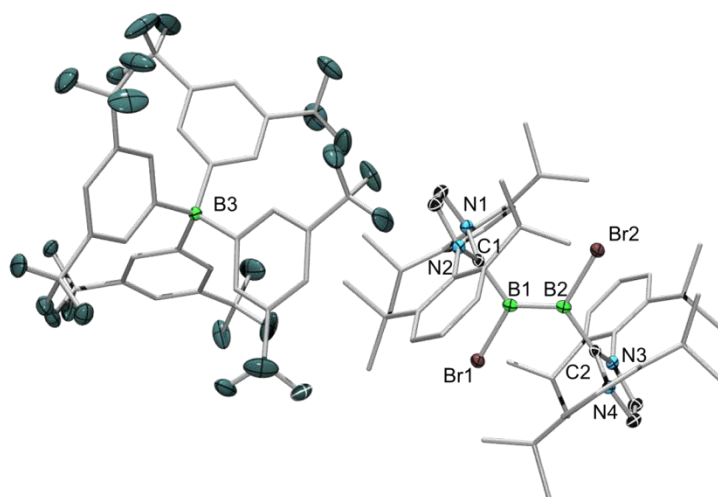
**Schema 37** Oxidation der Dibromdiborene **XXIV** und **15** zu den Monokationen **53** und **54**.

Durch Entfernen des Lösungsmittels und mehrmaligem Waschen mit Hexan wurden die beiden Verbindungen (**53** und **54**) als rote Feststoffe in 44 und 53 % Ausbeute erhalten. Anschließende ESR-Messungen von **54** bestätigten die Bildung eines Radikalkations (Abbildung 72). Das Spektrum zeigt eine schwach aufgelöste Resonanz bei einem  $g_{\text{iso}}$ -Wert von 2.022, welche keinerlei Hyperfeinstruktur erkennen lässt. Der Vergleich mit dem ESR-Spektrum des von *Bissinger* synthetisierten Radikalkations **L** zeigt ein analoges Muster, im Sinne einer breiten Resonanz bei  $g_{\text{iso}} = 2.0027$ .<sup>[47]</sup> Es wird vermutet, dass aufgrund des Fehlens einer Hyperfeinkopplung der Boratome relativ wenig ungepaarte Spindichte auf dem zentralen  $\text{B}_2$ -Fragement liegt.



**Abbildung 72** Experimentell gemessenes X-Band EPR-Spektrum von **54** in Diethylether.

Durch mehrere Kristallisationsversuche aus Diethylether konnten für **53** schließlich Einkristalle gewonnen werden, welche die Oxidation des Diborens **XXIV** im Festkörper bestätigten (Abbildung 73).



**Abbildung 73** Struktur im Festkörper von **53**. Alle Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Die Ellipsoide der Ligandensphäre des NHC-Liganden sowie des Kohlenstoffgerüsts des Borat-Anions sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: B1–B2 1.603(5), B1–C1 1.587(3), B1–Br1 1.961(3), C1–B1–B2 126.3(3), Br1–B1–B2 120.6(2), C1–B1–Br1 113.1(2).

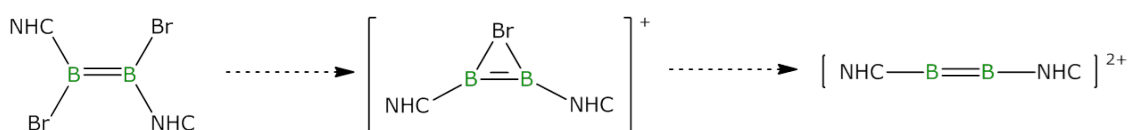
Der Vergleich der Bindungsparameter des Diborens **XXIV** mit denen des Monoradikalkations **53** zeigt, dass im Zuge der Oxidation die B–B-Bindungslänge von 1.546(6) Å auf 1.603(5) Å verlängert wurde. Gleichzeitig wurde die B1–C1-Bindung von 1.569(6) Å auf 1.587(3) Å sowie die B1–Br1-Bindung von 2.030(4) Å auf 1.961(3) Å verkürzt. Dies steht im Einklang mit der zu erwartenden B–B-Bindungsschwächung durch die Oxidation des Diborens. Das freie Elektron des entstehenden Radikals ist jedoch, wie aus dem ESR-Spektrum hervorgeht, über das Ligandensystem delokalisiert.

### 3.2 Versuche zur Brom-Substitution

Halogen-Substituenten werden häufig in der Synthese genutzt, um Verbindungen an diesen Positionen durch Substitution zu modifizieren. In der organischen Chemie spielen Halogenide vor allem in der nukleophilen Substitution eine entscheidende Rolle, da sie eine geeignete Abgangsgruppe darstellen.<sup>[77]</sup> Durch Umsetzung mit Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien ist es zudem möglich, neue Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen und das Bromid als Lithium- oder Magnesiumsalz zu eliminieren.<sup>[50]</sup> In der Metallorganik wird vor allem auf die Halogenabstraktion zurückgegriffen, d. h. einer formalen Substitution des Halogens durch ein schwach koordinierendes Anion, um so z. B. Metallkationen zu generieren.<sup>[78]</sup> Als Halogenabstraktionsmittel dienen vor allem die Alkali- und Erdalkalimetallborate (z. B. Na[BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>]) oder Metallhalogenide der Gruppe 3 (AlBr<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, etc.).

#### 3.2.1 Versuche zur Halogenabstraktion

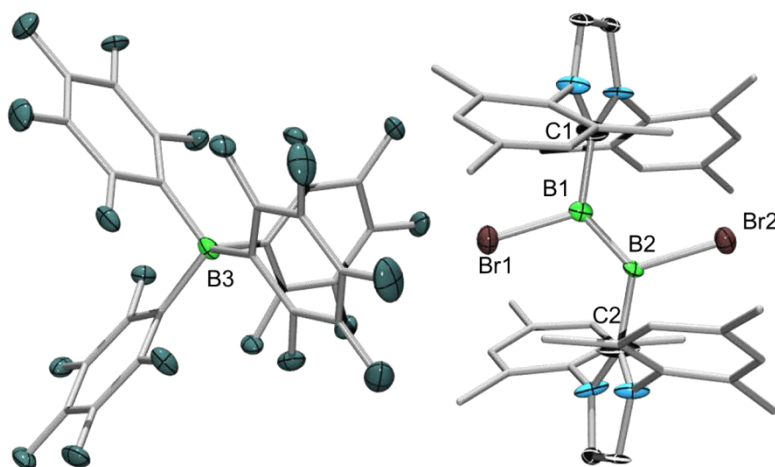
Im Rahmen der ersten Reaktivitätsstudien der Dibromdiborene sollte versucht werden, durch Bromabstraktion Zugang zu einem Brom-verbrückten, monokationischen Diboren und in einem nächsten Schritt zu dem entsprechenden Dikation zu gelangen, welches formal einem zweifach oxidiertem Diborin entsprechen würden (Schema 38).



**Schema 38** Geplante Syntheseprodukte der Bromidabstraktion.

Zur Abstraktion der Bromid-Liganden wurden die Dibromdiborene, wie bereits in der Einleitung beschrieben, mit verschiedenen Boratsalzen, Aluminiumtrichlorid und zusätzlich mit dem Salz des Silylkations [Et<sub>3</sub>Si][BPh<sup>F</sup><sub>4</sub>] umgesetzt. In allen Reaktionen konnte nach Zugabe von zwei Äquivalenten des jeweiligen Salzes ein Farbumschlag der ursprünglich grünen Diboren-Lösung nach rot beobachtet werden. Die selektivste Umsetzung wurde dabei für die Diborene **XXIV**, **14** und **15** mit zwei Äquivalenten Kaliumtetrakis(perfluorphenyl)borat (K[BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]) in Benzol beobachtet. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Reaktionlösungen zeigt je ein Signal des jeweiligen Boratanions bei -16 ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann die Bildung eines neuen, symmetrischen Produktes detektiert werden, im Sinne eines Signalsatzes für die Carbenliganden. Nach Abfiltrieren eines grau-weißen Feststoffes und Isolierung einer roten Verbindung aus dem Filtrat, wurde das Produkt aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert. In zwei Fällen konnten rote Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Anstelle des erwarteten Bromid-verbrückten Diboren-Monokations bzw. eines „Brom-freien“ Dikations zeigte das Produkt ein intaktes B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Fragment,

welches einfach positiv geladen vorliegt sowie das entsprechende Borat-Gegenion (Abbildung 74). Diese Beobachtung wurde in beiden Reaktionsansätzen, welche erfolgreich kristallisiert wurden, beobachtet.



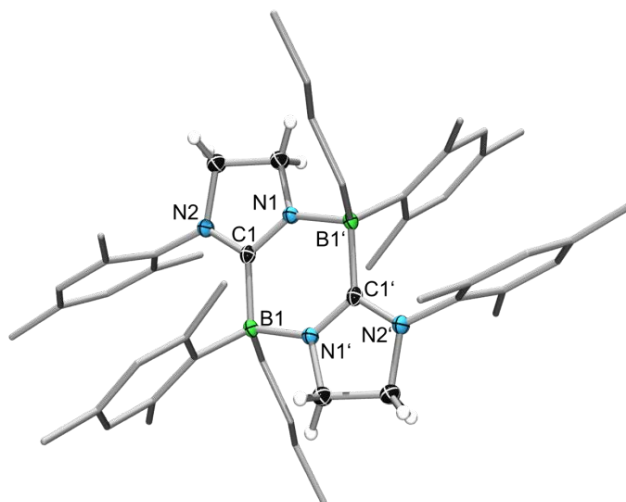
**Abbildung 74** Strukturbeweis der Umsetzung von Diboren **14** mit Kaliumtetrakis(perfluorphenyl)-borat. Auf eine Diskussion der Bindungsparameter wird aufgrund einer Fehlordnung im zentralen  $B_2Br_2$ -Fragment verzichtet.

Wie die Struktur im Festkörper zeigt, ist es infolge der Reaktion zur Oxidation des Diborens und Bildung eines Monokations, analog zur gezielten Oxidation durch das Tropyliumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat, gekommen. Der Grund für diesen Reaktionsverlauf konnte im Zuge dieser Arbeit noch nicht geklärt werden. Da jedoch mit  $K[BAR^F_4]$  kein geeignetes Oxidationsmittel zu Verfügung stand, wird vermutet, dass gebildete, reaktive Zwischenstufen als solches fungierten. Die Abstraktion eines Bromid-Liganden durch Umsetzung mit Borat-Anionen oder Aluminiumtrichlorid scheiterte damit.

### 3.2.2 Versuche zur Synthese neuer Diborene durch Substitution

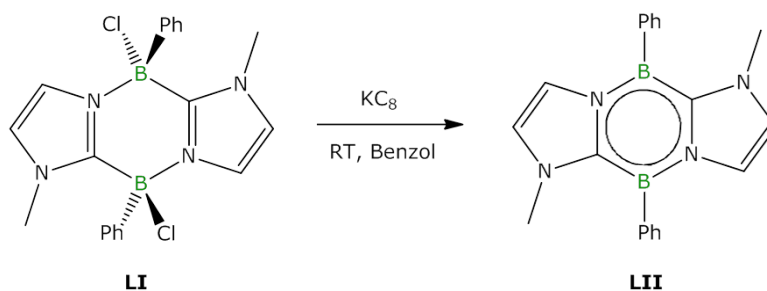
Durch den Einsatz geeigneter Reagenzien sollte im Rahmen dieser Studie versucht werden, den Bromid-Liganden zu substituieren und so Zugang zu neuartigen Diborenen zu erhalten. Hierfür wurden Lithiumsalze wie Butyllithium, 1-Lithium-2-phenylacetylid, Phenyllithium eingesetzt. Lediglich die Umsetzung mit Butyllithium führte zu einer Reaktion des Diborens **11**. So führte die Zugabe von BuLi im Überschuss zu einer Benzol-Lösung von **11** und anschließendem Heizen auf 60 °C für zwei Stunden zu einem Farbumschlag von grün nach rot unter Bildung eines weißen Feststoffes. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Entstehung eines neuen Signals mit einer Verschiebung von – 19.0 ppm (**55**). Aufgrund der Entstehung eines in Benzol unlöslichen Feststoffes wird vermutet, dass es zwar zur Bildung von Lithiumbromid gekommen ist, allerdings kann es sich bei der gebildeten Spezies

aufgrund der großen Verschiebung der Resonanz zu niedrigeren Frequenzen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht um ein Butyl-substituiertes Diboren handeln. Durch Kristallisation aus Hexan konnten schließlich Einkristalle erhalten werden, welche für die Strukturaufklärung von **55** durch Röntgendiffraktion geeignet waren (Abbildung 75, vgl. Schema 40).



**Abbildung 75** Struktur im Festkörper von **55**. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ellipsoide der Ligandensphäre nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1–C1 1.587(3), C1–N1 1.325(2), B1–N1' 1.594(2), N1'–B1–C1 104.2(1), B1–C1–N1 124.1(1), C1–N1–B1' 130.7(1).

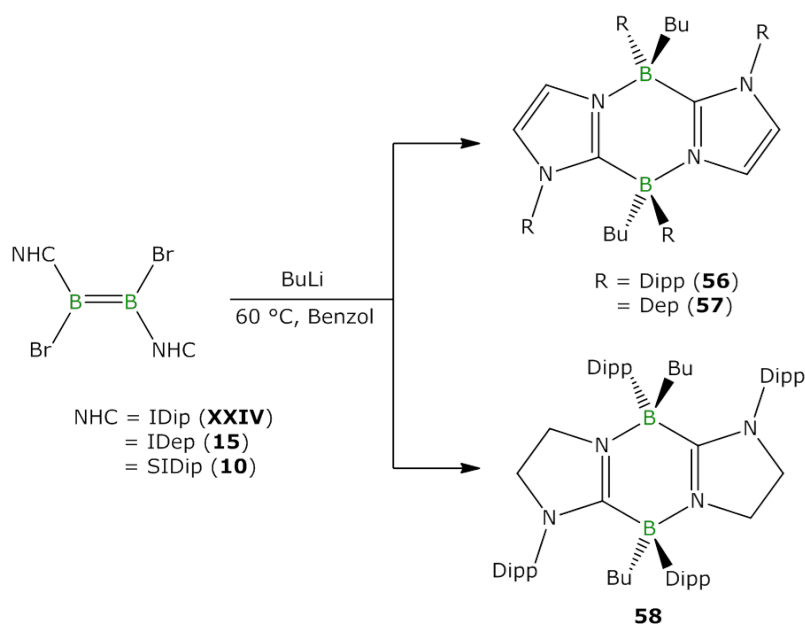
Die Konstitution im Festkörper zeigt die erfolgreiche Substitution des Bromid-Liganden durch einen Butylrest. Zusätzlich dazu kommt es zu einer Spaltung der B–B-Bindung, Insertion der Borfragmente in die N–Mes-Bindung der Carbenliganden und Bildung eines Tricyclus. Eine genauere Betrachtung der Bindungsparameter zeigt eine Aufweitung der B1–C1-Bindung von 1.565(6) Å im Diboren **11** auf 1.645(2) Å sowie eine Bindungsverkürzung der C1–N1-Bindung (**11**: 1.359(3) Å; **55**: 1.325(2) Å). Die gebildete B1–N1'-Bindungslänge liegt mit 1.594(2) Å im erwarteten Bereich einer Bor–Stickstoff-Einfachbindung.<sup>[1]</sup> Das erhaltene Strukturmotiv ähnelt der von *Kinjo et al.* synthetisierten Verbindung **LI**, welche als Vorstufe der dreifach koordinierten Borspezies **LII** fungierte (Schema 39).<sup>[79]</sup>



**Schema 39** Synthese von **LII** ausgehend von **LI** durch *Kinjo et al.*<sup>[79]</sup>

Ein Vergleich der Bindungslängen aus den Festkörperstrukturen von **LI** und **55** zeigt, dass sowohl B1–N1' als auch die C1–B1-Bindungen in einem ähnlichen Bereich liegen, wobei beide Bindungslängen in **55** um ca. 4 pm verlängert sind (B1–C1: 1.610(2) Å (**LI**), 1.645(2) Å (**55**); B1–N1': 1.551(2) Å (**LI**), 1.594(2) Å (**55**)). Dies kann auf die elektronischen Eigenschaften des ungesättigten Imidazolrings in **55** zurückgeführt werden. Die von *Kinjo* gewählte Schreibweise einer C1–N1' Doppelbindung kann deshalb auch auf das hier synthetisierte System übernommen werden.

Die analogen Reaktionen mit den IDip-, SIDip- und IDep-stabilisierten Diborenen **XXIV**, **10** und **15** zeigte bei Zugabe von BuLi im Überschuss einen Farbumschlag von grün nach rot (Schema 40). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann die Entstehung einer neuen Resonanz bei ca. –18 ppm beobachtet werden (–18.1 ppm (**56**), –18.2 ppm (**57**) und –18.4 ppm (**58**)). Aufgrund dieser Beobachtungen, welche mit denen der oben beschriebenen Synthese für **55** übereinstimmen, wurde trotz Fehlen der strukturellen Beweise durch Röntgenstrukturanalyse davon ausgegangen, dass die Verbindungen **56–58** erfolgreich dargestellt wurden.



**Schema 40** Umsetzung der Diborene **XXIV**, **10** und **15** mit Butyllithium.

Da es sich bei den beschriebenen Synthesen lediglich um Vorversuche zur Reaktivität von Diborenen handelte, wurden bislang keinerlei quantenmechanische Studien zu den Systemen angefertigt, welche einen Einblick in den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Auch inwieweit sich die Wanderungstendenz des aromatischen Restes des Carbens auf den Reaktionsverlauf auswirkte und ob dies durch aliphatische Gruppen am NHC unterdrückt werden könnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht.

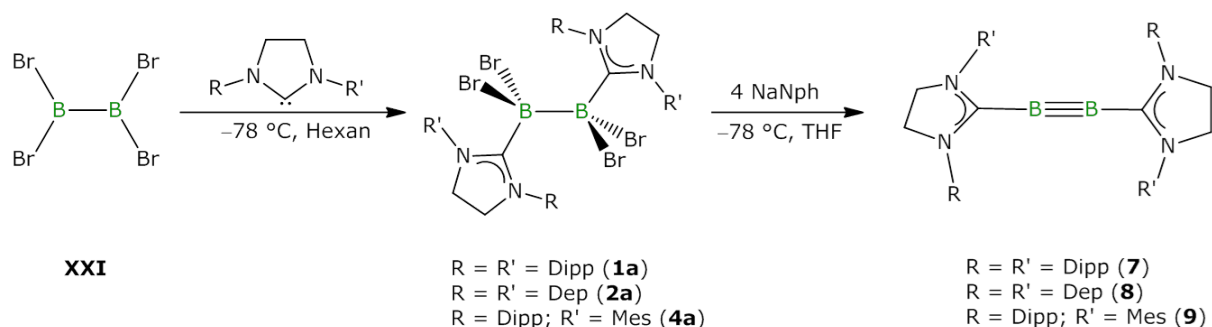




### III Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, eine Vielzahl NHC-stabilsierter Tetrabromdiboran-Addukte zu synthetisieren und mithilfe von zwei bzw. vier Reduktionsäquivalenten zu reduzieren. Dies führte zur Bildung neuartiger Dibromdiborene bzw. Diborin-Verbindungen, welche infolgedessen charakterisiert wurden. Der Einfluss des Carbens auf die jeweilige Struktur und Elektronik der synthetisierten Verbindungen war hierbei von besonderem Interesse.

Im Fall der Diborine gelang es neben den beiden bereits literaturbekannten Verbindungen **XXIII** und **XXXII** drei neue Vertreter mit einer B≡B-Dreifachbindung (**7**, **8** und **9**) darzustellen (Schema 41).



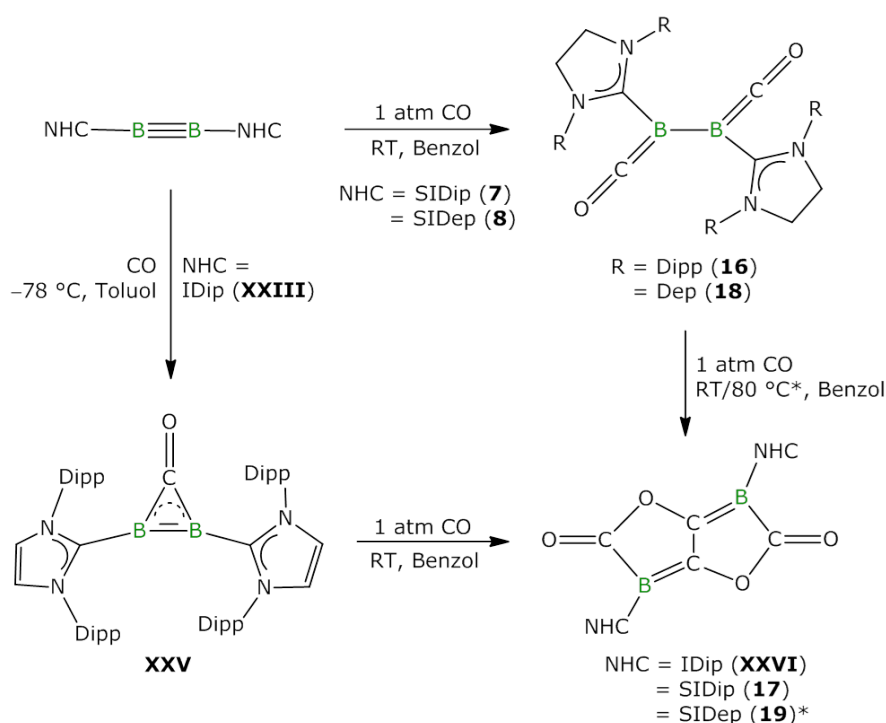
**Schema 41** Synthese der Diborine **7–9** ausgehend von Tetrabromdiboran **XXI**.

Aufgrund der Verwendung von gesättigten Carbenen wurden die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften der Verbindungen soweit modifiziert, dass sie zwischen denen mit einer isolierten Dreifachbindung ( $B_2IDip_2$  (**XXIII**) und  $B_2IDep_2$  (**XXXII**)) und der mit Kumulencharakter ( $B_2CAAC_2$  (**XXXIV**)) eingeordnet werden können (Tabelle 8).

**Tabelle 8** Übersicht über charakteristische  $^{11}B$ -NMR-Signale, Bindungslängen, Raman-Schwingungsfrequenzen und berechnete HOMO–LUMO-Abstände der synthetisierten Diborine (**XXIII**, **XXXII**, **7**, **8** und **9**) und des Diborakumulens (**XXXIV**) (soweit bekannt).

Verbindung	$\delta(^{11}B)$ [ppm]	$d(B-B)$ [Å]	$d(B-C)$ [Å]	$\tilde{\nu}$ [ $cm^{-1}$ ]	$\Delta E_{HOMO/LUMO}$ [eV]
<b>XXIII</b>	39	1.449(3)	1.487(3), 1.495(3)	1628	2.62
<b>7</b>	58	1.465(2)	1.480(2), 1.482(2)	1618	2.93
<b>XXXII</b>	41	1.446(3)	1.484(3), 1.487(3)	1653	2.98
<b>8</b>	56	1.452(4)	1.475(3)	1642	3.30
<b>9</b>	55	1.454(4)	1.473(3)	n.b.	n.b.
<b>XXXIV</b>	80	1.489(2)	1.459(2), 1.458(2)	1614	n.b.

Neben der Charakterisierung neuartiger Verbindungen mit Bor-Bor-Dreifachbindungscharakter konnten auch zahlreiche Reaktivitätsstudien durchgeführt werden. So verdeutlichte sich der strukturelle und elektronische Unterschied der Diborine vor allem am Beispiel der Reaktivität gegenüber CO (Schema 42). Während für  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) der Reaktionsverlauf über das Intermediat **XXV** zum Bis(boralacton) **XXVI** reagierte, konnte für die Diborine **7** und **8** primär die Bildung des jeweiligen Bis(boraketens) (**16** und **18**) beobachtet werden. Die Bindungssituation dieser Zwischenstufen wird vor allem durch die  $\pi$ -Rückbindungen der Boratome in die CO-Bindung geprägt, welche zu einer Schwächung dieser führen und sowohl in den Festkörperstrukturen als auch in den Schwingungsspektren verdeutlicht wird. Die weitere Umsetzung zu den entsprechenden Bis(boralactonen) **17** und **19** erfolgte im Anschluss je nach Substituent bei Raumtemperatur (**16**) oder durch Heizen der Boraketen-Zwischenstufe (**18**).



**Schema 42** Reaktionsverlauf der Umsetzungen von **XXIII**, **7** und **8** mit CO.

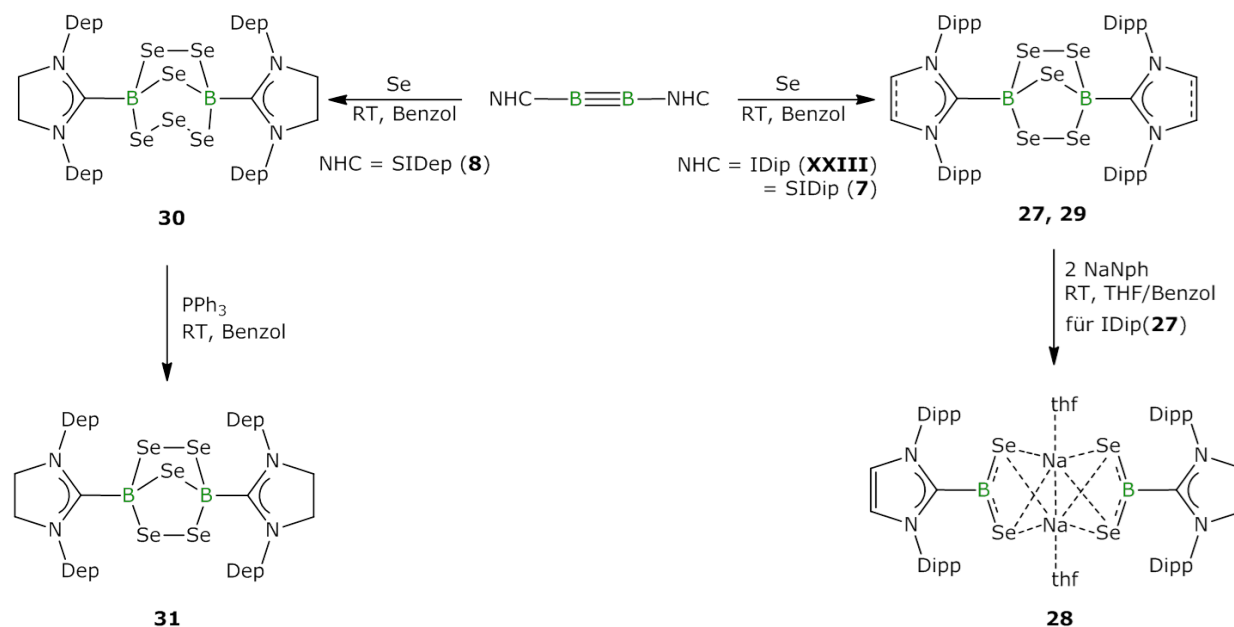
Mithilfe quantenmechanischer Betrachtung konnte die Ursache der unterschiedlichen Reaktionsverläufe näher erläutert werden, auch unter Einbeziehung des Diborakumulens **XXXIV**, welches mit Überschuss an CO auch bei hohen Temperaturen lediglich zur Bildung des Bis(boraketens) (**XXXV**) führt. Dies zeigt, dass aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbarrieren der jeweiligen Diborine bzw. des Diborakumulens mit CO die Bildung des Ketens bzw. anschließend des Bis(boralactons) verschieden stark bevorzugt wird. Für  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) wird deshalb aufgrund der hohen freien Gibbs-Energie, welche bei der Bildung des Bis(boralactons) entsteht, im ersten Schritt keine Bildung des IDip-stabilisierten Bis(boraketens) beobachtet und für  $B_2CAAC_2$  (**XXXIV**) aufgrund von nahezu keiner Energiegewinnung im zweiten Schritt lediglich **XXXV** gebildet. Die freien Gibbs-

Energien beider Reaktionsschritte der Umsetzungen von  $B_2SIDip_2$  (**7**) und  $B_2SIDep_2$  (**8**) mit CO ordnen sich zwischen den oben beschriebenen Extrema ein.

Einen Einfluss des Carbens auf die Reaktivität zeigte auch die Umsetzung mit Wasserstoffgas. Während bei **XXIII**, **XXXII** und **7** keine Reaktionen beobachtet werden konnten, verlief diese bei **8** und **XXXIV** unter einer 1,2-Addition des  $H_2$ -Moleküls an die B–B-Bindung und Bildung der jeweiligen Dihydrodiborene **21** ( $B_2H_2SIDep_2$ ) und **XXXVIII** ( $B_2H_2CAAC_2$ ).

Neben der Reaktivität gegenüber CO und  $H_2$  wurden auch Reaktionen beschrieben, welche zu einer Insertion einer *in-situ*-gebildeten Borylen-Spezies führten. Diese sind die Umsetzungen von  $B_2IDip_2$  (**XXIII**) mit CO-Quellen oder der Brønstedt-Säure Triethylammonium(tetraphenyl)borat. In beiden Fällen kam es im Laufe der Reaktion zur Insertion eines Borfragments in die CH-Bindung des Isopropylrestes und zur Bildung der Boracyklen **20** ( $B_2IDip_2CO$ ) und **25** ( $[B_2IDip_2H][BPh_4]$ ). Daneben konnte eine ähnliche Beobachtung bei der Umsetzung des SIDep-stabilisierten Diborins **8** mit Isonitrilen gemacht werden. Hierbei insertierte bei der Reaktion mit Methylisonitril ein Borfragment in den benachbarten Imidazolring unter Ausbildung eines Sechsrings. Gleichzeitig konnte eine CH-Aktivierung des Ethylrestes des Dep-Substituenten beobachtet werden. Bei der analogen Umsetzung mit *tert*-Butylisonitril wurde neben der einfachen auch die zweifache Insertion beider Borzentren beobachtet.

Die Reaktivität gegenüber Chalkogenen und Chalkogenverbindungen stellte einen weiteren, zentralen Aspekt dieser Arbeit dar.

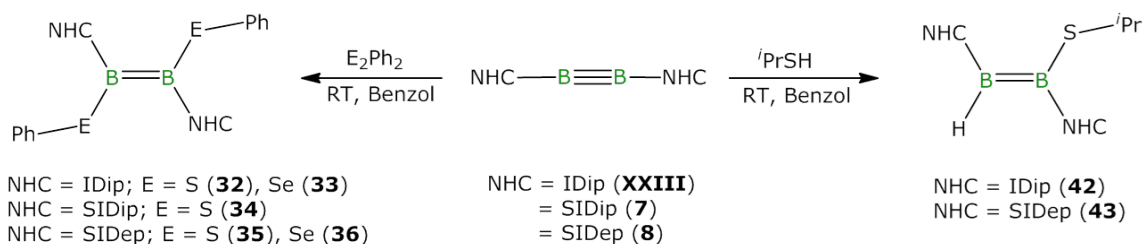


**Schema 43** Umsetzung der Diborine **XXIII**, **7** und **8** mit Selen und Reaktivität der gebildeten Verbindungen **27** und **30**.

Die Umsetzung von  $B_2IDip_2$  mit elementarem Schwefel und Selen führte dabei zur Spaltung der  $B \equiv B$ -Bindung durch reduktive Insertion von drei Chalkogenbrücken und Bildung der entsprechenden

Pentachalkogenverbindungen **26** und **27**. Die analogen Umsetzungen des Diborins **7** mit Selen führte ebenfalls zur Bildung einer Pentachalkogenverbindung (**29**). Da derartige Verbindung in der Literatur bislang nicht bekannt sind, sollte auch deren Reaktivität exemplarisch an **27** untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung stabil unter photolytischen Bedingungen ist und sich bei thermischer Behandlung erst nach mehreren Tagen zersetzt. Die Umsetzung mit Triphenylphosphan oder elementarem Natrium zur Entfernung von Selenfragmenten oder mit Triphenylphosphanselenid zur Addition weiterer Seleneinheiten zeigten keine Reaktionen. Lediglich die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Natriumnaphthalid führte zur erfolgreichen Darstellung des Dimers **28**. Im Gegensatz dazu lieferte die Reaktion des Diborins **8** mit elementarem Selen bereits ein anderes Strukturmotiv (**30**), in welchem sechs Selenatome in Form von ein-, zwei und dreiatomigen Henkeln zwischen die Boratome insertierten. Durch Umsetzung mit Triphenylphosphan deuteten erste Reaktionsversuche darauf hin, dass es möglich ist, selektiv ein Selenfragment aus der dreiatomigen Selenbrücke zu entfernen und die entsprechende Pentachalkogenverbindung **31** zu generieren (Schema 43).

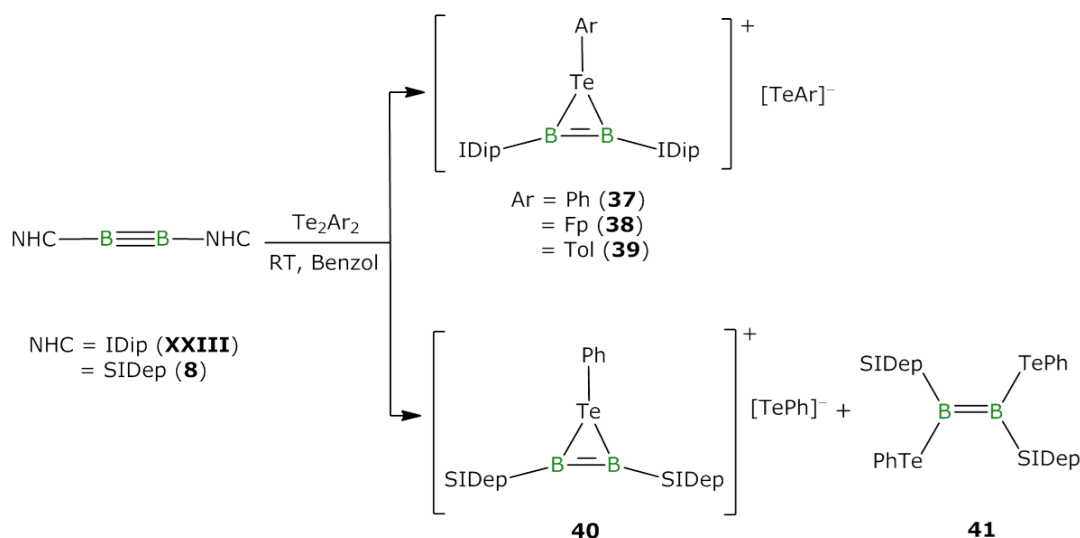
Reaktivitätsstudien der Diborine **XXIII**, **7** und **8** gegenüber Diphenyldisulfid und -selenid als auch gegenüber *Isopropylthiol* führten in allen Fällen zur 1,2-Addition an die B≡B-Bindung unter Bildung der Diborene **32** bis **36** bzw. **42** und **43** (Schema 44).



**Schema 44** Umsetzung der Diborine mit Diphenyldisulfid und -selenid sowie *Isopropylthiol* unter Bildung der entsprechenden Diborene.

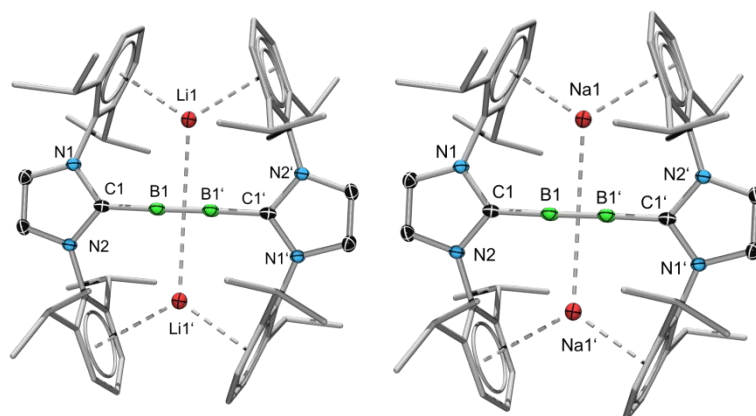
Im Gegensatz dazu kam es bei der Reaktion von **XXIII** mit Diphenylditellurid zur Bildung eines salzartigen Komplexes **37**, in welchem ein Phenyltellurireniumkation die B≡B-Bindung verbrückte und das entsprechende Phenyltellurid als Gegenion fungierte. Durch den Einsatz von *para*-substituierten Diphenylditelluriden konnten zwei weitere Verbindungen (**38** und **39**) dargestellt werden. Dabei zeigte der *para*-Substituent jedoch nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Struktur der gebildeten Produkte. Die Reaktion von Diborin **8** mit Diphenylditellurid zeigte neben der Bildung des salzartigen Komplexes **40** auch die Entstehung des 1,2-Additionsproduktes **41**, was vermutlich wie bereits bei der Reaktion mit elementarem Selen auf sterische Effekte zurückzuführen ist (Schema 45). Aufgrund der besonderen Bindungssituation in den Komplexen **37** bis **40** wurden diese eingehender untersucht. Die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse, Raman-Spektroskopie, <sup>11</sup>B-NMR-Spinnkopplungsexperimente

sowie der quantenmechanischen Rechnungen ergab dabei Hinweise auf eine Koordinationsverbindung nach dem Dewar-Chat-Duncanson-Bindungsmodell.



**Schema 45** Umsetzung von Diborin **XXIII** und **8** mit Diarylditelluriden.

Weitere Reaktivitätsstudien v.a. des IDip-stabilisierten Diborins (**XXIII**) beschäftigten sich mit der Synthese von  $\pi$ -Komplexverbindungen durch Reaktionen von **XXIII** mit Alkalimetallkationen in der Ligandensphäre schwach koordinierender Anionen mit Kupfer(I)-Verbindungen. Die Bildung sogenannter Kation- $\pi$ -Komplexe des Diborins mit Lithium bzw. Natrium gelang durch die Umsetzung von  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) mit je zwei Äquivalenten Lithium bzw. Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat quantitativ unter Bildung von **46** und **47** als unlösliche, violette Feststoffe (Abbildung 76).

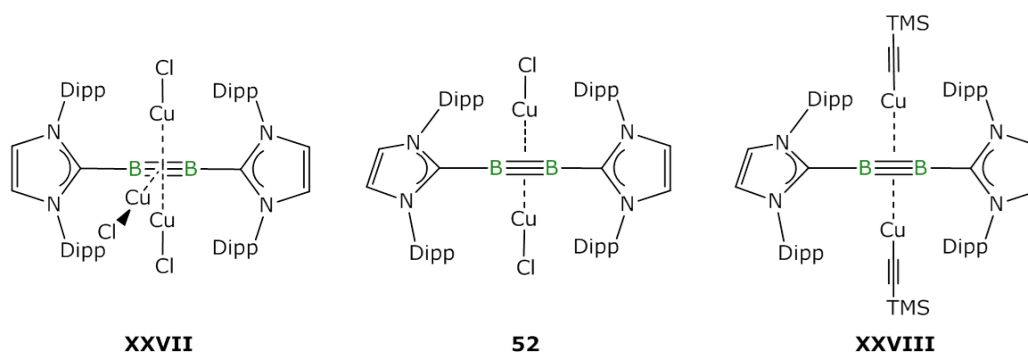


**Abbildung 76** Kristallstruktur der Komplexverbindungen **46** und **47**.

Die in der Kristallstruktur ersichtliche Bindungssituation zeigt die Einkapselung der jeweiligen Kationen durch das  $\text{B}_2$ -Fragment des Diborins sowie der Arylreste der Ligandensphäre, die sich infolge

der Komplexierung ekliptisch zueinander anordnen. Aufgrund der ungewöhnlichen Bindungssituation wurden theoretische Studien aufbauend auf den aus den Kristallstrukturen und den aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Daten angefertigt. Diese beweisen eine rein elektrostatische Wechselwirkung der Kationen mit der noch intakten B≡B-Bindung des Diborins. Auch für die Diborine **7** und **8** konnten am Beispiel des Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borats die Komplexe **48** ( $[\text{B}_2\text{SIDip}_2\text{Na}_2][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ ) und **49** ( $[\text{B}_2\text{SIDep}_2\text{Na}_2][\text{BAr}^{\text{Cl}}_4]$ ) erfolgreich dargestellt werden. Dies beweist, dass in den SIDip- und SIDep-substituierten Diborinen noch genügend Elektronendichte auf der B–B-Bindung lokalisiert ist, um derartige  $\pi$ -Wechselwirkungen auszubilden.

Die Reaktivität des Diborins **XXIII** gegenüber Kupfer(I)-Verbindungen wurde bereits von *Dr. Jan Mies* im Zuge seiner Dissertation untersucht. In dieser Arbeit ist es nun gelungen, weitere Komplexe mit Kupfer(I)-alkynylen (**50** und **51**) darzustellen. Darüber hinaus war es möglich, eine alternative Syntheseroute zur Darstellung des dreikernigen Kupfer(I)-chlorid-Komplexes **XXVII** zu entwickeln sowie den entsprechenden Zweikerner **52** darzustellen. Die Verbindungen **XXVII**, **52** und **XXVIII** wurden im Anschluss in Kooperation mit der Gruppe um *Dr. Andreas Steffen* auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht (Abbildung 77).



**Abbildung 77** Die Kupfer(I)-Verbindungen **XXVII**, **52** und **XXVIII**, welche im Zuge dieser Arbeit in Kooperation mit *Dr. Andreas Steffen* photophysikalisch untersucht wurden.

Dabei zeigte sich, dass alle drei Verbindungen aufgrund der langen Lebenszeiten ihrer angeregten Zustände phosphoreszieren, die Quantenausbeute der Phosphoreszenz jedoch stark von der Verbindung abhängig ist. Während der dreikernige Kupfer(I)-Komplex **XXVII** bereits in Lösung eine Quantenausbeute von 29 % aufwies, war eine Bestimmung der Quantenausbeute in Lösung für  $\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{CuC}_2\text{TMS})_2$  (**XXVIII**) aufgrund der schwachen Emission nicht möglich. Die Ursache des unterschiedlichen Emissionsverhaltens konnte mittels Betrachtung von Absorptions- und Anregungsspektren erklärt werden. Für  $\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{CuCl})_3$  sind die beiden Spektren in Lösung nahezu identisch. Im Gegensatz dazu weisen die beiden Zweikerner **52** und **XXVIII** ein vom Absorptionsspektrum verschiedenes Anregungsspektrum auf, was darauf schließen lässt, dass es zu Konformationsänderungen im angeregten Zustand kommt, welche die Emission auslöscht. Theoretische

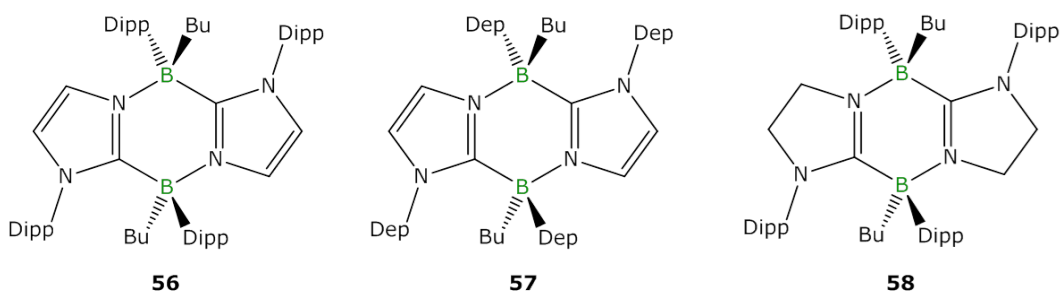
Studien bestätigen für **52**, dass die Barriere zwischen zwei Konformeren, in denen die Kupferfragmente linear bzw. orthogonal angeordnet sind, lediglich 4.77 kcal/mol beträgt und bekräftigen damit die vermutete Ursache der schwachen Emission.

Ein zweites Thema dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung und Untersuchung neuartiger Dibromdiborene, welche im Zuge der Diborin-Synthese beobachtet werden konnten. Dabei gelang es neben dem bereits literaturbekannten IDip-stabilisierten Dibromdiboren (**XXIV**) noch sechs weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse darzustellen (**10–15**). Auch hier konnte ein Einfluss der Carbenliganden auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften beobachtet werden (Tabelle 9).

**Tabelle 9** Übersicht über die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen sowie die charakteristischen Bindungslängen der Diborene **10–15**.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$d(\text{B–B})$ [Å]	$d(\text{B–C})$ [Å]	$d(\text{B–Br})$ [Å]
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIV)</b>	20	1.546(6)	1.569(6)	2.030(4)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (10)</b>	26	1.574(3)	1.558(3), 1.562(3)	2.018(2), 2.007(2)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIMes<sub>2</sub> (11)</b>	25	1.565(9)	1.565(6)	2.018(5)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>I(Dip<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (12)</b>	20	1.544(3)	1.565(2)	2.045(2)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sup>Cl</sup><sub>2</sub> (13)</b>	23	1.564(4)	1.585(4)	2.009(3)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IMes<sub>2</sub> (14)</b>	31	1.550(5)	1.554(3)	2.030(3)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (15)</b>	22	1.516(9)	1.575(8), 1.568(7)	2.048(7), 2.020(7)

Die Reaktivität der Dibromdiborene wurde in einigen Testreaktionen untersucht. Dabei zeigte sich, dass im Hinblick auf ihr Oxidationsverhalten die literaturbekannte Darstellung von Monokationen (**53**  $[\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  und **54**  $[\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDep}_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ) nachempfunden werden konnte. Versuche zur Bromsubstitution zeigten durch Umsetzung mit BuLi den Austausch der Bromid-Liganden durch Butylgruppen, jedoch bildeten sich aufgrund von Umlagerungen anstelle der erwarteten Diborene die kondensierten Ringsysteme **56–58** (Abbildung 78).



**Abbildung 78** Produkte der Reaktionen von **XXIV**, **15** und **7** mit BuLi.

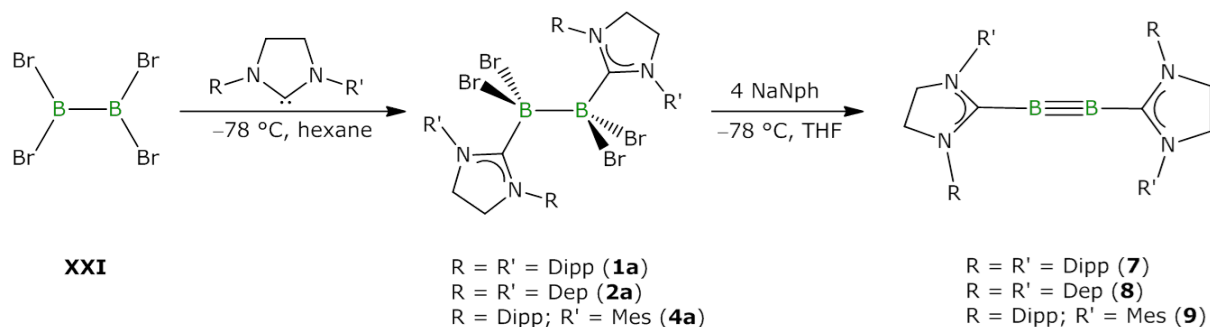




## IV Summary

Within the scope of this work, a variety of NHC stabilized tetrabromodiborane adducts were synthesized. The subsequent two- or four-electron reduction of the latter yielded the novel diborene and diboryne molecules, which were fully characterized. The influence of the carbene ligand on the electronic structure of the final molecule was therefore of particular interest.

In addition to the literature-known diborynes **XXIII** and **XXXII**, the successful synthesis of three novel compounds with B≡B triple bonds (**7**, **8** and **9**) could be realized (Scheme 1).



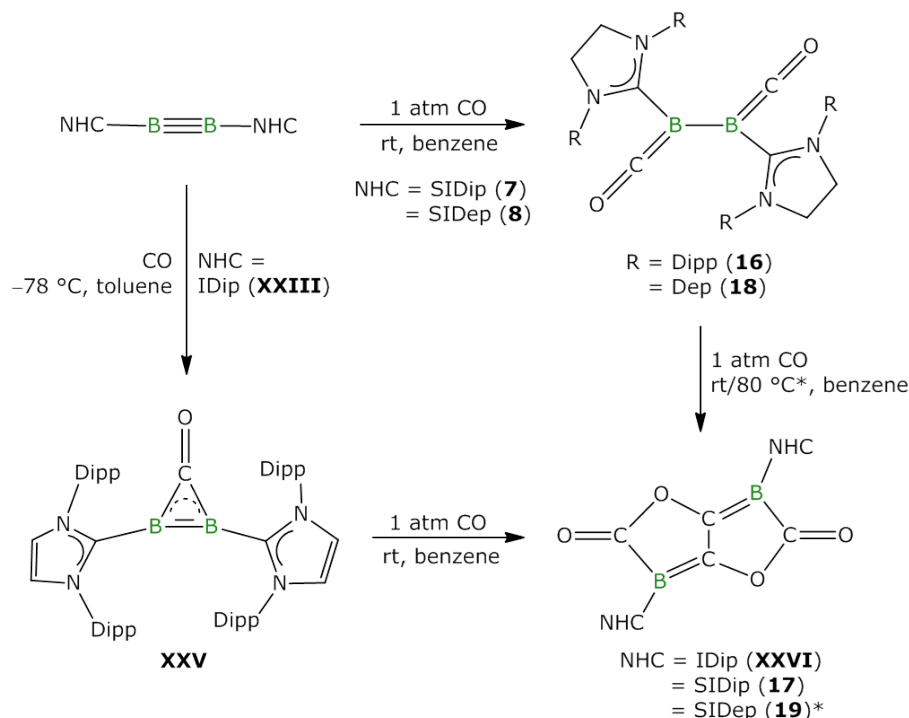
**Scheme 1** Synthesis of diborynes **7–9** starting from tetrabromodiborane **XXI**

The saturated backbone of the NHC ligands allows the structural and electronic classification of **7**, **8** and **9** in between the isolated BB triple bond in B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) or B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (**XXXII**) and the diboracumulene (B<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub> (**XXXIV**)) (Table 1).

**Table 1** Overview of the characteristic <sup>11</sup>B NMR signals, bond distances, Raman stretching frequencies and calculated HOMO-LUMO gaps of the synthesized diborynes **XXIII**, **XXXII**, **7**, **8** and **9** and the diboracumulene **XXXIV** (as far as known).

compound	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	d(B–B) [Å]	d(B–C) [Å]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ [eV]
<b>XXIII</b>	39	1.449(3)	1.487(3), 1.495(3)	1628	2.62
<b>7</b>	58	1.465(2)	1.480(2), 1.482(2)	1618	2.93
<b>XXXII</b>	41	1.446(3)	1.484(3), 1.487(3)	1653	2.98
<b>8</b>	56	1.452(4)	1.475(3)	1642	3.30
<b>9</b>	55	1.454(4)	1.473(3)	n.a.	n.a.
<b>XXXIV</b>	80	1.489(2)	1.459(2), 1.458(2)	1614	n.a.

Besides the characterization of these novel compounds a variety of reactivity studies were carried out. In particular, the reactivity towards CO emphasizes the observed structural and electronic differences of the known diborynes.



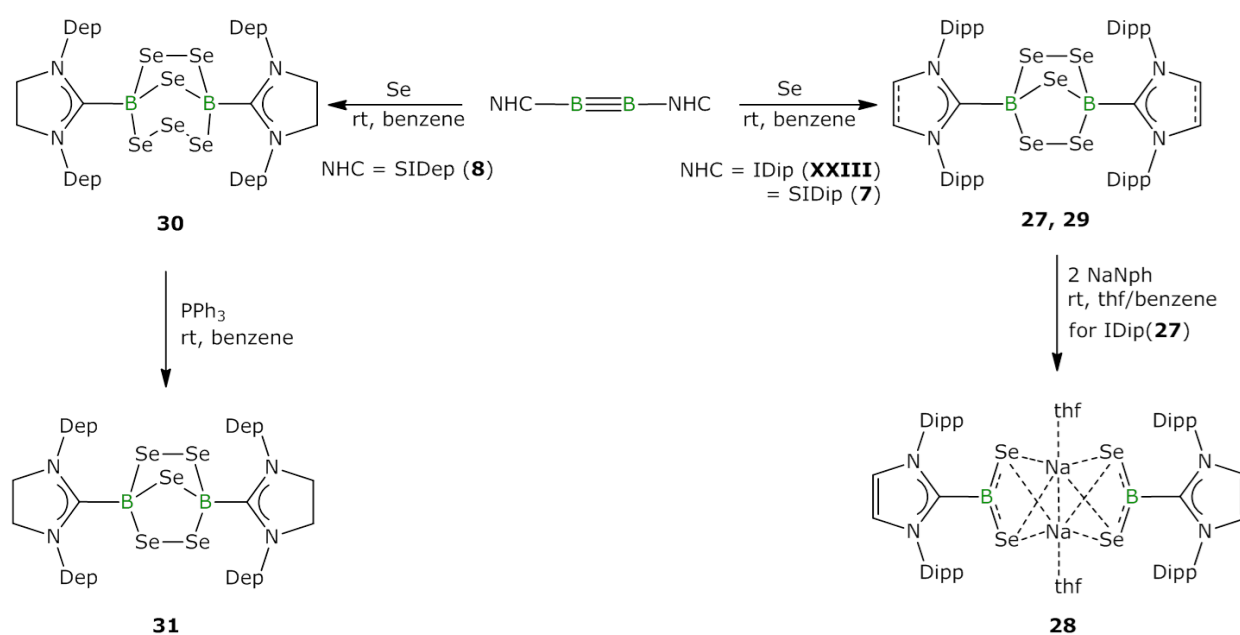
**Scheme 2** Reaction pathways of **XXIII**, **7** and **8** with CO.

In case of  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) the reaction with CO yields the bis(boralactone) **XXVI**. Additionally, during the course of the reaction an intermediate (**XXV**) could be isolated containing one CO molecule bridging the two boron centers of diboryne **XXIII**. In contrast, the reaction of diborynes **7** and **8** showed the formation of a bis(boraketene) species (**16** und **18**). The bonding situation in these intermediates is mainly dominated by the  $\pi$  back donation of the boron centers into the CO moieties which could be clarified by the solid-state structure and vibrational spectroscopy of the compounds. The subsequent treatment of **16** and **18** with CO ultimately yielded the bis(boralactones) **17** und **19** either at room temperature (**16**) or by heating to 80 °C (**18**). By means of DFT calculation the reaction pathways could be investigated also taking into account that a similar reaction of diboracumulene with CO results in formation of the bis(boraketene) (**XXXV**) even at high temperature. Because of the high Gibbs free energy (of the whole reaction) an analogous bis(boraketene) could not be observed for  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) in the first step, as well as the high thermodynamic stability of  $\text{B}_2\text{CAAC}_2\text{CO}_2$  (**XXXV**) prevents the further reaction to the corresponding bis(boralactone). The free energies of the stepwise reactions of  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**) and  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) with CO are in between the previously described examples, explaining the formation of both species.

The influence of the carbene on the reactivity is also shown in the reaction with molecular hydrogen. While **XXIII**, **XXXII** and **7** do not show any reaction, a 1,2-addition of H<sub>2</sub> to the BB bond was observed for **8** and **XXXIV**, yielding the dihydrodiborenes **21** (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>) and **XXXVIII** (B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CAAC<sub>2</sub>).

Besides the reactivity towards CO and H<sub>2</sub> a few reactions were observed in which an insertion of an *in situ* formed borylene species took place. These are the reactions of B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) with CO sources or the Brønsted acid triethylammonium tetraphenylborate. In both cases one boron fragment inserts into the CH bond of the *isopropyl* group in order to form the boracycles **20** (B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>CO) and **25** ([B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>H][BPh<sub>4</sub>]). A similar product was observed by reacting the SIDep-stabilized diboryne **8** with isonitriles. When **8** was treated with methylisonitrile one boron fragment inserts into the bound imidazolium yielding a six-membered ring. Simultaneously, one CH bond of an ethyl group of the SIDep ligand was activated and the carbene carbon atom inserts. The analogous reaction with *tert*-butylisonitrile yielded also the product **24** in which both boron fragments insert into the imidazolium rings.

The reactivity towards chalcogenides and compounds containing chalcogenide fragments is a further important topic of this work.



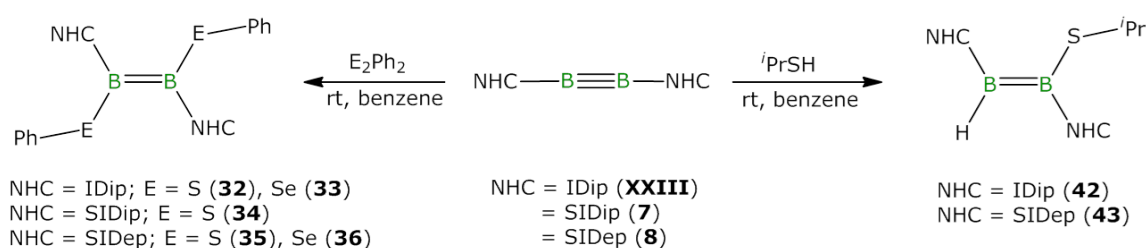
**Scheme 3** The reactions of **XXIII**, **7** and **8** with selenium and the subsequent reactivity of the compounds **27** and **30**.

Upon reaction of B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> with elemental sulfur and selenium the B≡B bond was split due to the insertion of three chalcogenide bridges, leading to formation of the pentachalcogenide compounds **26** and **27**. An analogous reaction of diboryne **7** with selenium also yields a product containing five chalcogenide atoms (**29**). In order to investigate the reactivity of these novel compounds, different reactions were carried out on compound **27**. These reactions showed that **27** is photochemically stable and decomposes thermally only after a few days. Neither treating **27** with triphenylphosphine or

## SUMMARY

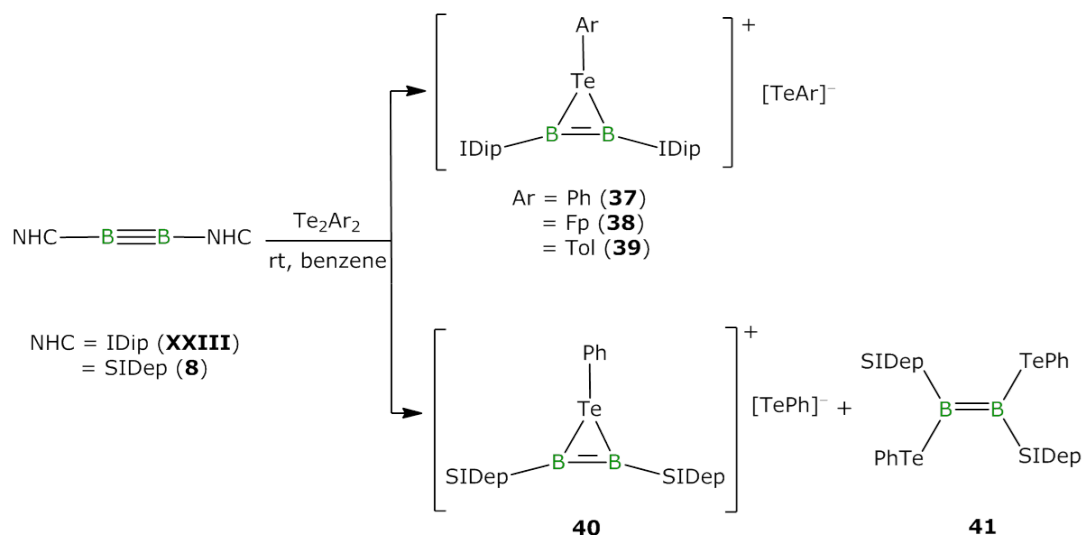
elemental sodium in order to release selenium moieties, or the addition of selenium fragments via triphenylphosphine selenide, led to any reaction. Only the reduction of **27** with two equivalents of sodium naphthalenide yielded the dimer **28** with two selenium atoms bound to the boron center. In contrast, the reaction of diboryne **8** and elemental selenium yields a compound (**30**) containing six chalcogenide fragments, which inserted in terms of mono-, di- and triatomic units into the B–B moiety. First attempts to prepare the pentachalcogenide compound **31** from **30** were carried out using triphenylphosphine (Scheme 3Scheme 4) and look very promising.

Reactivity studies of the diborynes **XXIII**, **7** and **8** towards diphenyl disulfides and –diselenides, as well as towards *isopropylthiol* led to the 1,2-addition and formation of the diborenes **32** to **36**, **42** and **43** (Scheme 4).



**Scheme 4** Reactions of the diborynes **XXIII**, **7** and **8** with diphenyl disulfide and selenide as well as *isopropylthiol*.

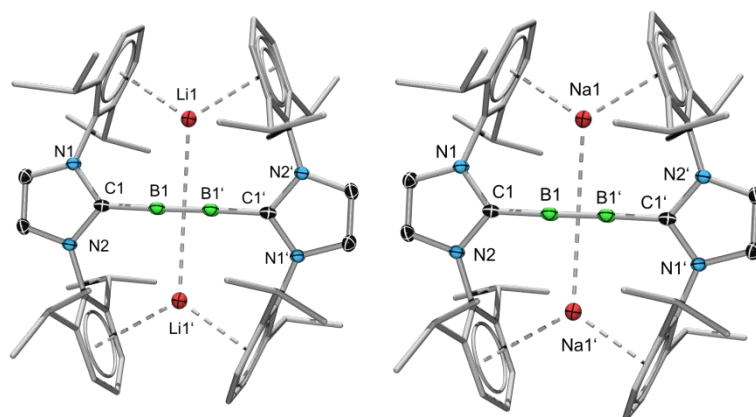
In contrast, a similar reaction of **XXIII** with diphenyl ditellurides yield the salt complex **37**, which consists of a positively-charged phenyltellurirenium unit bridging the B≡B bond and the corresponding phenyltelluride anion. By using different *para*-substituted diphenyl ditellurides the complexes **38** and **39** could be prepared. These show that the substituent does not significantly influence the electronic structure of the formed products. The reaction of diboryne **8** and diphenyl ditelluride shows, aside from the analogous salt complex **40**, the product **41**, which was formed due to 1,2 addition of the ditelluride to the B≡B bond. A reason for this unexpected reaction process could be the presence of the less sterically encumbered SIDep ligand compared to IDip and SIDip (Scheme 5). In order to understand the particular bonding situation of the complexes **37** to **40**, they have been fully characterized and analyzed using X-ray diffraction methods, Raman spectroscopy,  $^{11}\text{B}$  NMR spin coupling experiments and DFT-methods. The evaluation of all methods provided an indication that the bonding motifs are best described by the Dewar-Chat-Duncanson model.



**Scheme 5** Reactions of the diborynes **XXIII** and **8** with diaryl ditellurides.

Further reactivity studies, i.e. of the IDip-stabilized diboryne **XXIII**, are concerned with reaction of **XXIII** with alkali metal cations in the coordination sphere of weakly coordinating anions and towards copper(I) compounds.

The synthesis of cation- $\pi$  complexes of diboryne with lithium or sodium could be realized when  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) was treated with two equivalents of lithium or sodium tetrakis(3,5-dichlorophenyl)borate yielding **46** and **47** quantitatively as violet solids (Figure 1).

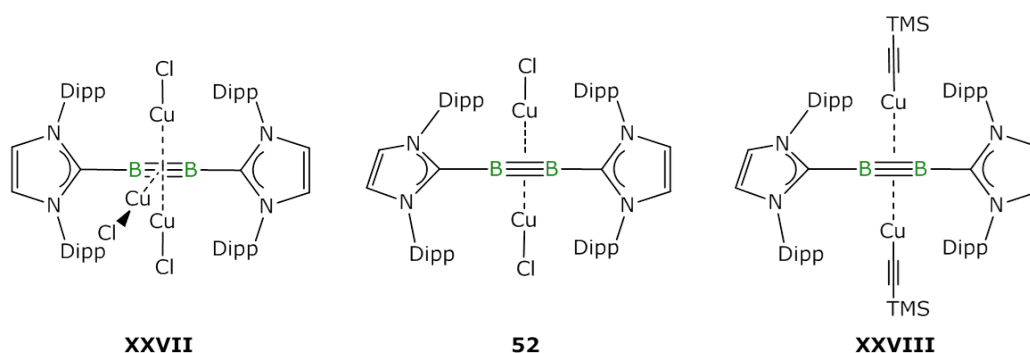


**Figure 1** Crystal structures of the complexes **46** and **47**.

The bonding situation observed in the solid-state structures shows the encapsulation of the corresponding cation by the  $\text{B}_2$  fragment and the eclipsed phenyl rings of the carbene ligand peripheries. In order to provide an insight into the bonding situation of these complexes DFT calculations have been performed, suggesting a pure electrostatic interaction between the cation and the  $\text{BB}$  unit of the diboryne. Furthermore, the complexes **48** ( $[\text{B}_2\text{SIDip}_2\text{Na}_2][\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]$ ) and **49** ( $[\text{B}_2\text{SIDep}_2\text{Na}_2][\text{BAR}^{\text{Cl}}_4]$ ) could be

successfully synthesized by the reaction of **7** and **8** with sodium tetrakis(3,5-dichlorophenyl)borate which demonstrate that the electron density of the BB unit in these diborynes is still sufficient to bind “naked” cations.

The reactivity of diboryne **XXIII** towards copper(I) compounds was already investigated in the doctoral thesis of *Dr. Jan Mies*. Within the scope of this work further copper(I) alkynyl complexes were successfully synthesized (**50** and **51**). Furthermore an alternative synthetic strategy to the tri-copper complex **XXVII** could be found, as well as the successful preparation of the bis(copper(I) chloride) complex **52**. In cooperation with *Dr. Andreas Steffen*, the complexes **XXVII**, **52** and **XXVIII** were characterized regarding their photophysical properties (Figure 2).



**Figure 2** Copper(I) complexes **XXVII**, **52** and **XXVIII**, which were photophysically characterized in cooperation with *Dr. Andreas Steffen*.

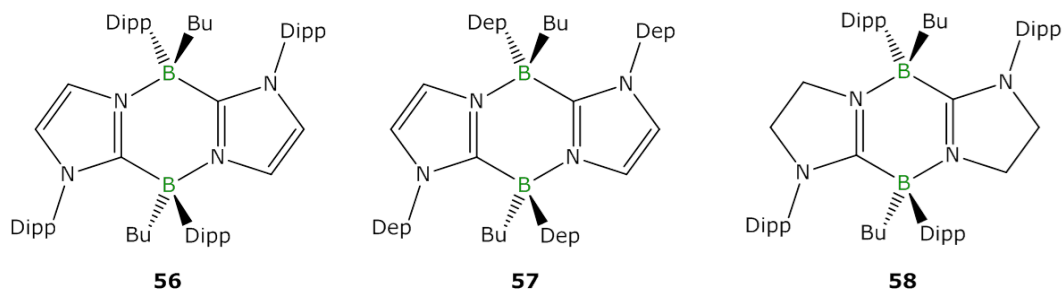
All compounds showed phosphorescence, as indicated by long lifetimes in the  $\mu\text{s}$  range. However, the quantum yields differ for each complex. In the case of the tricopper complex **XXVII**, a quantum yield of 29 % could be measured in solution, while a determination of the quantum yield for  $\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{CuC}_2\text{TMS})_2$  (**XXVIII**) in solution is not possible because of the weak emission. The reason for the unusual behavior of the emission could be clarified via comparison of the absorption and excitation spectra. For  $\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{CuCl})_3$ , the spectra show a perfect overlap. In contrast, the excitation spectra of the dicopper complexes **52** and **XXVIII** differ from the corresponding absorption spectrum, which would suggest a conformational change in the excited state quenching the emission. Computational studies indicated that for **52**, an energy barrier of only 4.77 kcal/mol exists between the two observed conformers, which may confirm the hypothesized reason for the weak emission.

A second topic of this work concerns the synthesis and characterization of novel dibromodiborenes, which could be observed during the (attempted) preparation of the corresponding diborynes. Besides the literature-known IDip-stabilized dibromodiborene (**XXIV**), six novel diborenes (**10–15**) containing bromide substituents were successfully synthesized. Similarly to the aforementioned diborynes, an influence of the carbene on the structural and electronic properties of the final products could be observed as shown in Table 2.

**Table 2** Overview of the  $^{11}\text{B}$  NMR shifts and the characteristic bond length of the diborenes **10–15**.

compound	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$d(\text{B}-\text{B})$ [Å]	$d(\text{B}-\text{C})$ [Å]	$d(\text{B}-\text{Br})$ [Å]
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (XXIV)</b>	20	1.546(6)	1.569(6)	2.030(4)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (10)</b>	26	1.574(3)	1.558(3), 1.562(3)	2.018(2), 2.007(2)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIMes<sub>2</sub> (11)</b>	25	1.565(9)	1.565(6)	2.018(5)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>I(Dip<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (12)</b>	20	1.544(3)	1.565(2)	2.045(2)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sup>Cl</sup><sub>2</sub> (13)</b>	23	1.564(4)	1.585(4)	2.009(3)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IMes<sub>2</sub> (14)</b>	31	1.550(5)	1.554(3)	2.030(3)
<b>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (15)</b>	22	1.516(9)	1.575(8), 1.568(7)	2.048(7), 2.020(7)

The reactivity of the dibromodiborenes was investigated through several test reactions. The one-electron oxidation of **XXIV** and **15** yielded cations **53** ( $[\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDip}_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ) and **54** ( $[\text{B}_2\text{Br}_2\text{IDep}_2][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ ), a similar reaction to the previously-published oxidation of aryl-substituted diborenes.<sup>[47]</sup> The attempt to substitute the bromide-substituents of **XXIV**, **15** and **10** using BuLi provided condensed ring systems (**56–58**) – instead of the expected dibutyldiborenes through a rearrangement reaction (Figure 3).

**Figure 3** Products of the reactions of **XXIV**, **15** and **7** with BuLi.





## V Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Ausführungen

#### 1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeiten, wenn nicht anders angegeben, wurden aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen unter trockener Argonatmosphäre (Reinheitsstufe 5.0) unter Verwendung der gängigen Schlenktechniken oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* bzw. *Innovative Technology* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und destilliert (Diethylether und THF über Na/Benzophenon bzw. Kalium/Benzophenon, Benzol und Toluol über Natrium, Pentan und Hexan über NaK<sub>2,8</sub> Legierung und Dichlormethan über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Einige Lösungsmittel, wie Fluorbenzol, Difluorbenzol und Aceton wurden über eine mit aktiviertem Molekularsieb gefüllte Flash-Chromatographiesäule dynamisch getrocknet. Daneben wurden Dichlormethan, Hexan, Diethylether mit dem Lösungsmittelreinigungs- und Trockensystem (*MB SPS-800*) aufbereitet. Alle getrockneten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet unter verminderten Druck entgast. Photolyseexperimente wurden an einer mit IR-Filter ausgestatteten Hg/Xe-Bogenlampe (500 W, 210–600 nm) der Firma *LOT-Oriel* durchgeführt.

#### 1.2 Analytik

Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auf NMR-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt. Flüssige NMR-Proben wurden dabei auf *Avance 300* (<sup>77</sup>Se: 57.3 MHz), *Avance 400* (<sup>1</sup>H: 400.130 MHz, <sup>11</sup>B: 128.385 MHz, <sup>125</sup>Te: 126.2 MHz) und *Avance I 500* (<sup>1</sup>H: 500.1 MHz, <sup>11</sup>B: 160.5 MHz, <sup>13</sup>C: 125.8 MHz, <sup>19</sup>F: 470.6 MHz, <sup>77</sup>Se: 95.4 MHz, <sup>125</sup>Te: 157.8 MHz) charakterisiert. Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bezüglich Tetramethylsilan via Restprotonen im Solvens (<sup>1</sup>H) oder dem Solvens selbst (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) kalibriert. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurde durch externes BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zu externen CCl<sub>3</sub>F, <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren bezüglich (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se, <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren bezüglich (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> kalibriert. Die Zuordnung der Signale erfolgte zusätzlich durch 2D-NMR-Experimente (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B-HMQC, <sup>1</sup>H-COSY) oder im Falle des <sup>77</sup>Se-NMRs durch <sup>11</sup>B-Selektiventkopplung. NMR-Messungen im Festkörper (<sup>7</sup>Li HPDec/MAS, <sup>11</sup>B RSHE HPDec/MAS (RSHE = Rotor synchronisiertes Hahn Echo), <sup>15</sup>N VACP/MAS, und <sup>23</sup>Na HPDec/MAS) wurden bei 295 K an einem *Bruker DSX 400 NMR*-Spektrometer mit einem ZrO<sub>2</sub> beschichteten Botton-Layer Rotor (Durchmesser 4 mm) durchgeführt, der ca. 50 mg der Verbindungen enthielt (<sup>7</sup>Li: 155.5 MHz, <sup>11</sup>B: 128.4 MHz, <sup>15</sup>N: 40.6 MHz, <sup>23</sup>Na: 105.8 MHz). Alle NMR-Verschiebungen wurden auf einen externen Standard durch Justierung des Magnetfelds B<sub>0</sub> kalibriert, sodass das <sup>13</sup>C Tieffeldsignal von Adamantan bei 38.48 ppm detektiert werden konnte.<sup>[80]</sup> Anschließend wurden die NMR-Spektren auf ihre typischen Standards referenziert: <sup>7</sup>Li: LiCl in D<sub>2</sub>O; <sup>11</sup>B: BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>; <sup>23</sup>Na: NaCl in D<sub>2</sub>O. Die <sup>15</sup>N NMR-

Verschiebungen wurden zusätzlich auf Glycin referenziert ( $^{15}\text{N}$ ;  $\delta$  -342.0), sodass die  $^{15}\text{N}$  NMR-Verschiebung zu Nitromethan kalibriert waren ( $^{15}\text{N}$ ;  $\delta$  0). Die MAS Rotationsfrequenzen betragen 9 kHz ( $^{15}\text{N}$ ) bzw. 15 kHz ( $^{11}\text{B}$  und  $^{23}\text{Na}$ ) und wurden für empfindliche Substanzen auf 7.5 kHz reduziert ( $^7\text{Li}$  und  $^{11}\text{B}$ ). Die Kontaktzeiten für  $^{15}\text{N}$  VACP/MAS-Experimente betragen 3 ms, die  $90^\circ$   $^1\text{H}$  Transmitter-Pulslänge 2.7  $\mu\text{s}$  und die Wiederholungszeit 6 s. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  Festkörper NMR-Spektren von **46** und **47** wurden mit einem Rotor synchronisierten Hahn-Echo mit selektiver Anregung gemessen, um ausschließlich den Hauptübergang des Quadrupol-Pulvermusters zweiter Ordnung zu detektieren. Der Echo-Abfall wurde nach zwei Rotorperioden detektiert. Für Verbindung **47** wurden die  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren, analog zu den oben beschriebenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren, durch selektive Anregung gemessen. Dabei betrug die Wiederholungszeit 5 s für die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren und 3 s für die  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren. Das Pulvermuster der zentralen Resonanz im  $^{23}\text{Na}$  NMR-Spektrum wurde durch Verwendung des Moduls zur Analyse von Feststoff-Linienformen (Version 2.2.4; 2013) im *TOPSPIN*<sup>TM</sup> 3.5 Softwarepaket von *Bruker Biospin GmbH* gefittet.

Die Kristalldaten wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden durch Verwendung direkter Methoden gelöst, durch die „full-matrix-least squares on  $F^2$ “-Methode mit dem *ShelX-Software-Paket* verfeinert und mit Fourier-Techniken entwickelt.<sup>[81]</sup> Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder wenn möglich direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem *Mettler Toledo 823e* Kalorimeter in verschlossenen Aluminiumtiegel mit einer Heizrate von 10 bzw. 15  $^\circ\text{C}/\text{min}$  in einem Temperaturbereich von 25–300  $^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die Verbrennungsanalysen (C, H, N, S) wurden mit einem *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

Die Bestimmungen einer hochauflösenden Masse wurde an einem HRMS-Gerät „*Exacte Plus*“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*. Die Spannung am Emitter beträgt 10 kV und die Beschleunigungsspannung 5 V, der Heizstrom wird als Rampe ab 30 mA bis 100 mA gefahren.

IR-Spektren im Festkörper wurden auf einem *Bruker Alpha* Spektrometer mit Diamant-ATR-Probenkopf in der Region von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 2  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. IR-Spektren in Lösung wurden an einem *Jasco FT/IR-6200* Spektrometer aufgenommen unter Verwendung einer mit einem KBr-Fenster ausgestatteten Küvette.

Raman-Spektren wurden an einem *Bruker IFS 120 HR FT* Spektrometer von der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Ingo Fischer* durchgeführt, welches mit einem FRA 106 Raman-Modul, einem aus  $\text{CaF}_2$

bestehenden Strahlteiler und einem Stickstoff gekühlten Germanium Detektor ausgestattet ist. Luftempfindliche Proben wurden in versiegelten Schmelzpunktröhrchen mit einem Nd:YAG-Laser bei 1064 nm betrachtet. Die Spektren wurden anschließend mit einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

UV/Vis-Messungen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Glovebox) in Quarzglasküvetten (10 mm) an einem *JASCO-V660* Spektrometer aufgenommen. Die Experimente zur Bestimmung der Anregungs- und Emissionsspektren wurden an einem *Edinburgh Instrument FLSP920* Spektrometer mit einer 450 W Xenon-Lampe, einem Doppelmonochromator für die Anregungs- und Emissionswege sowie Photomultiplier (PMT-R928 und PMT-R5509-42) als Detektoren von der Arbeitsgruppe um *Dr. Andreas Steffen* durchgeführt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Standardkorrekturen des Herstellers für die Anregungsquelle, des Reflektions-Verhaltens der *Ulbricht-Kugel* sowie die Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Die Lebenszeiten wurden durch zeitkorrelierte Einphotonenzählung (TCSPC) mithilfe einer 420 nm oder 376 nm pulsierten ps Laserdiode (5 mW) gemessen. Die Emission wurde um  $90^\circ$  versetzt zur Anregungsquelle aufgenommen mit einer geeigneten Emissionswellenlänge. Absolute Quantenausbeuten wurden mit der Methode nach *Friend* bestimmt.<sup>[82]</sup>

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Standard-Dreielektroden Aufbau genutzt, welcher eine Platin-Arbeits Elektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode sowie einen Silberdraht, welcher durch eine Vycor-Membran getrennt wird, verwendet. Als interner Standard zur Referenzierung des gemessenen Potentials wird das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar benutzt. Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHFP) fungiert als Leitsalz. Die Cyclovoltammogramme werden qualitativ aufgenommen, d. h. eine genaue Einwaage der gemessenen Substanz erfolgt hierbei nicht. Zur Berechnung der HOMO- und LUMO-Energien werden die (Halbstufen-)Potentiale des Cyclovoltammogramms auf die Normalwasserstoffelektrode referenziert, dessen absolute Energie gegenüber Vakuum bekannt ist. Das Potential des  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in TBAHFP/THF liegt dabei bei 0.56 eV gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE).<sup>[28a]</sup> Diese wiederum zeigt ein Potential von 0.244 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode,<sup>[83]</sup> welche ein Potential von 4.46 eV aufweist.<sup>[84]</sup> Gesamt betrachtet ergibt dies für die Berechnung der HOMO- bzw LUMO-Energie (in THF):  $E_{\text{HOMO/LUMO}} = -5.26 \text{ eV} - E_{1/2}^{\text{Ox/Red}}$ . Die Bandlücke berechnet sich aus der Differenz der Energie des LUMOs und der des HOMOs, bzw. aus der Differenz der beiden Halbstufenpotentiale der (ersten) Reduktion und der (ersten) Oxidation.

ESR-Spektren wurden an einem *ELEXSYS E580 CW/FT* Spektrometer der Firma *Bruker* aufgenommen.

### 1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesen oder in Anlehnung an diese hergestellt:

$B_2(OMe)_4$ ,<sup>[85]</sup>  $B_2Br_4$  (**XXI**),<sup>[21]</sup>  $B_2Br_4IMes_2$  (**XXIX**),<sup>[31]</sup>  $B_2Br_4IDep_2$  (**XXX**),<sup>[45]</sup>  $B_2IDip_2$  (**XXIII**),<sup>[20]</sup> SIDip (**1**),<sup>[42]</sup> SIDep (**2**),<sup>[42]</sup> SIMes (**3**),<sup>[42]</sup> SI(DipMes) (**4**),<sup>[42]</sup> I(Dip<sup>*i*</sup>Pr) (**5**)<sup>[43]</sup> und IDip<sup>Cl</sup> (**6**)<sup>[44]</sup>

Die  $BBr_3$ -Lösung wurde käuflich erworben, zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Natriumnaphthalid-Lösung wurde aus 4.4 g Naphthalin (34.4 mmol) und 1.03 g Natrium (44.8 mmol) in 100 ml THF hergestellt und innerhalb von 3 Tagen verbraucht.

HCl/Diethylether wurde durch Einleiten von HCl-Gas in getrockneten Ethylether unter Eiskühlung hergestellt und zur Bestimmung der Konzentration anschließend gegen 1 N Natronlauge titriert.

Die folgenden Verbindungen wurden aus Beständen des Arbeitskreises verwendet:

$S_2Ph_2$ ,  $Se_2Ph_2$ ,  $Te_2Ph_2$ , <sup>*i*</sup>PrSH, MeNC, <sup>*t*</sup>BuNC,  $CuCl \cdot SMe_2$ ,  $Cu(\eta^1-C_2SiMe_3)$ ,  $Cu(\eta^1-C_2Ph)$

Durch Kooperation mit der Gruppe um *Prof. Dr. Woollins* wurden zudem folgende Chemikalien zur Verfügung gestellt:

1,2-Bis(4-fluorphenyl)ditellurid ( $Te_2Fp_2$ ), 1,2-Bis(4-methylphenyl)ditellurid ( $Te_2Tol_2$ )

Alle übrigen Chemikalien wurden käuflich erworben und in der gegebenen Qualität eingesetzt.

## 1.4 Synthesen

### 1.4.1 Basenaddukte

#### $B_2Br_4L_2$ (1a–6a)

L = SIDip (1), SIDep (2), SIMes (3), SI(DipMes) (4), I(Dip<sup>i</sup>Pr) (5) und IDip<sup>Cl</sup> (6) (die entsprechenden Addukte  $B_2Br_4L_2$  werden im Folgenden mit **a** gekennzeichnet).

Eine auf  $-78\text{ °C}$  gekühlte Lösung von Tetrabromodiboran(4) (**XXI**, 1eq.) in (10–30 ml) Pentan wurde unter Rühren zu einer Suspension von NHC (2 eq.) in Pentan gegeben, welche ebenfalls auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt wurde. Die entstehende Suspension wurde 5 Stunden unter Aufwärmen gerührt und der Feststoff anschließend abfiltriert und mit heißem Pentan gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes im Vakuum wurde dieser isoliert. Die Addukte **1a–4a** wurde *in situ* weiter umgesetzt.

Für **5a**:

$B_2Br_4$  (**XXI**): 320 mg (0.94 mmol)

I(DipiPr) (**5**): 520 mg (1.92 mmol)

Ausbeute (**5a**): 700 mg (0.80 mmol, 85 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.22$  (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.73 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>iPr</sub>), 6.27 (s, 4 H, NCH), 3.43 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>iPr</sub>), 2.72 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 6 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.88 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR nicht detektiert

Für **6a**:

$B_2Br_4$  (**XXI**): 722 mg (2.12 mmol)

IDip<sup>Cl</sup> (**6**): 2.03 g (4.44 mmol)

Ausbeute (**6a**): 1.76 g (1.40 mmol, 66 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.20$  (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 2.32 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR nicht detektiert

### 1.4.2 NHC-stabilisierte Diborine

#### **B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (7)**

Das Addukt wurde wie unter 1.4.1 beschrieben aus Tetrabromodiboran(4) (**XXI**, 610 mg, 1.79 mmol) in 1 mL Pentan und SIDip (**1**, 1.4 g, 3.58 mmol) in 10 mL Pentan hergestellt.

Ausbeute: B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>SIDip<sub>2</sub> (**1a**, verunreinigt): 1.0 g (0.89 mmol).

Das Addukt wurde anschließend in 20 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 10.9 ml einer frisch hergestellten 0.343 M Natriumnaphthalid-Lösung (3.74 mmol) getropft. Die Lösung wurde weitere 30 Minuten bei -78 °C und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt via <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert (3 x 20 ml). Das Lösungsmittel wurde entfernt und der zurückbleibende, rote Feststoff als Rohprodukt isoliert. Alle flüchtigen Bestandteile wurde anschließend im Hochvakuum (2·10<sup>-6</sup> mbar) bei 120 °C über ca. 10 Stunden entfernt.

Ausbeute: 315 mg (0.39 mmol, 22% über zwei Stufen) eines roten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 281.0 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.85 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.85 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.37 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.23 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.85 Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.95 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 148.3 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 138.8 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 128.4 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 124.3 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 53.2 (NCH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>iPr</sub>), 25.5 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.7 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 58 (br) ppm; berechnet (B3LYP/6-311G\*): 66.0 ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (802.85 g/mol): C 80.79 %, H 9.54 %, N 6.98 %; gefunden: C 78.30 %, H 9.75 %, N 5.87 %.

#### **B<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (8)**

Das Addukt (**2a**) wurde ebenfalls wie oben beschrieben aus 1.0 g (2.93 mmol) Tetrabromodiboran(4) (**XXI**) in 1 mL Pentan und 1.98 g (5.92 mmol) SIDep (**2**) in 30 mL Pentan hergestellt.

Ausbeute: B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>SIDep<sub>2</sub>(**2a**, verunreinigt): 2.53 g (2.50 mmol).

2.53 g (2.50 mmol) des *in situ* hergestellten Adduktes (**2a**) wurde in 30 ml THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Über eine Zeit von 30 Minuten wurden 30 ml einer frisch hergestellten 0.343 M (10.1 mmol) Natriumnaphthalid-Lösung zugegeben. Die rote Lösung wurde bei -78 °C weitere 30 Minuten und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und eine Reaktionskontrolle mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei RT entfernt und der Rückstand mit Pentan (4 x 20 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum (2·10<sup>-6</sup> mbar) entfernt und abschließend das Rohprodukt mit Pentan gewaschen (3 x 5 ml). Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Einkristalle zur Strukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 680 mg (0.98 mmol, 33%, über zwei Stufen) eines roten Feststoffes.

Schmelzpunkt: 143.0 °C.

Zersetzungspunkt: 216 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.19–7.12 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.09–7.02 (m, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.32 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.68–2.57 (dq, <sup>2</sup>J = 15 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.56–2.45 (dq, <sup>2</sup>J = 15 Hz, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 24 H, CH<sub>3Et</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 144.1 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 139.0 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 127.5 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 126.4 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 51.0 (NCH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2Et</sub>), 15.4 (CH<sub>3Et</sub>) ppm. Die Resonanz für das C<sub>carben</sub> konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht beobachtet werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 56 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (690.63 g/mol): C 80.00 %, H 8.76 %, N 8.11 %; gefunden: C 79.65 %, H 8.64 %, N 8.06 %.

### B<sub>2</sub>(SI(DippMes)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (9)

Das Addukt **4a** wurde wie oben beschrieben aus Tetrabromodiboran(4) (**XXI**, 229 mg, 671  $\mu$ mol) in 1 mL Pentan und SI(DippMes) (**4**, 468 mg, 1.34 mmol) in 5 mL Pentan hergestellt.

Ausbeute: B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>SI(DippMes)<sub>2</sub> (**4a**, verunreinigt): 640 mg (616  $\mu$ mol).

509 mg (490  $\mu$ mol) dieses isolierten Feststoffes wurden in 10 ml THF suspendiert und auf –78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 5.7 ml einer frisch hergestellten 0.343 M (2.0 mmol) Natriumnaphthalid-Lösung zugegeben. Die rote Lösung wurde weitere 30 Minuten bei –78 °C und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und eine Reaktionskontrolle mittels <sup>11</sup>B-NMR Spektroskopie durchgeführt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan (4 x 20 ml) extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 80 °C entfernt. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Einkristalle zur Strukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 150 mg (209  $\mu$ mol, 42%) eines roten Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.65 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl, Dipp</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J = 7.65 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl, Dipp</sub>), 6.86 (s, 4 H, CH<sub>Aryl, Mes</sub>), 3.42–3.24 (m, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.15 (sept, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 4 H, CH<sub>iPr</sub>), 2.29 (s, 6 H, CH<sub>3Mes</sub>), 2.16 (s, 12 H, CH<sub>3Mes</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 12 H, CH<sub>3Dipp</sub>) 1.08 (br s, 12 H, CH<sub>3Dipp</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 162.2 (C<sub>Carben</sub>), 148.8 (*o*-C<sub>Aryl, Dipp</sub>), 137.9 (*p*-C<sub>Aryl, Mes</sub>), 137.5 (*i*-C<sub>Aryl, Dipp</sub>), 137.3 (*i*-C<sub>Aryl, Mes</sub>), 136.0 (*o*-C<sub>Aryl, Mes</sub>), 129.2 (*m*-CH<sub>Aryl, Mes</sub>), 124.1 (*m*-CH<sub>Aryl, Dipp</sub>), 52.3 (NCH<sub>2</sub>), 49.3 (NCH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>Dipp</sub>), 25.7 (CH<sub>3Dipp</sub>), 24.6 (CH<sub>3Dipp</sub>), 21.3 (*p*-CH<sub>3Mes</sub>), 18.2 (*o*-CH<sub>3Mes</sub>) ppm. Die Resonanz für das CH<sub>Aryl, Dipp</sub> liegt unter dem Signal des Lösungsmittels.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 55 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (708.61 g/mol): C 80.22 %, H 8.98 %, N 7.80 %; gefunden: C 80.50 %, H 9.12 %, N 7.42 %.

### 1.4.3 NHC-stabilisierte Diborene

#### **B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (10–12, 14 und 15)**

Das vorher isolierte Basenaddukt wurde anschließend in THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 2 eq. einer frisch hergestellten 0.343 M Natriumnaphthalid-Lösung getropft. Die Lösung wurde weitere 30 Minuten bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen (3 x 20 ml) und anschließend mit Benzol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der zurückbleibende Feststoff als Rohprodukt isoliert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Hochvakuum ( $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) entfernt.

Für **10**:

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>SIDip<sub>2</sub> (**1a**): 1.57 g (1.39 mmol)

Natriumnaphthalid: 12.2 ml (4.18 mmol)

Ausbeute (**10**): 800 mg (0.83 mmol, 60 %)

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.21\text{--}7.17$  (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>),  $7.11\text{--}7.07$  (m, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>),  $3.49\text{--}3.38$  (m, 16 H, CH<sub>iPr</sub>, NCH<sub>2</sub>), 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 187.7$  (C<sub>carben</sub>, br), 147.0 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 139.1 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 128.3 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 124.4 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 53.8 (NCH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>iPr</sub>), 26.7 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.1 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 26$  (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (962.65 g/mol): C 67.38 %, H 7.96 %, N 5.85 %; gefunden: C 67.01 %, H 8.24 %, N 5.38 %.

Für **11**:

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>SIMes<sub>2</sub> (**3a**): 565 mg (0.59 mmol)

Natriumnaphthalid: 3.45 ml (1.18 mmol)

Ausbeute (**11**): eine Isolierung von analysenreinem Produkt scheiterte

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 6.87$  (s, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.04 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 25$  (br) ppm.

Für **12**:

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>I(Dip<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (**5a**): 200 mg (0.23 mmol)

Natriumnaphthalid: 1.32 ml (0.46 mmol)

Ausbeute (**12**): die analysenreine Darstellung scheiterte

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 20$  (br) ppm.



Für **14**:

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>IMes<sub>2</sub> (**XXIX**): 965 mg (1.01 mmol)

Natriumnaphthalid: 6.9 ml (2.23 mmol)

Ausbeute (**14**): Zersetzung während der Aufarbeitung; eine analysenreine Isolierung war nicht möglich

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31 (br) ppm.

Für **15**:

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>IDep<sub>2</sub> (**XXX**): 445 mg (0.44 mmol)

Natriumnaphthalid: 2.58 ml (0.88 mmol)

Ausbeute (**15**): 120 mg (0.14 mmol, 32 %)

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.27 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.13 (s, 4 H, NCH), 2.68–2.58 (dq, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.54–2.44 (dq, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.55 Hz, 24 H, CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 142.2 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 137.7 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 128.9 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 126.8 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 122.1 (NCH), 26.1 (CH<sub>2Et</sub>), 14.6 (CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22 (br) ppm.

Elementaranalyse berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (846.41 g/mol): C 65.28 %, H 6.67 %, N 6.62 %; gefunden: C 64.56 %, H 6.98 %, N 5.83 %.

### B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sup>Cl</sup><sub>2</sub> (**13**)

B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>IDip<sup>Cl</sup><sub>2</sub> (100 mg, 0.08 mmol) und KC<sub>8</sub> (32.2 mg, 0.238 mmol) wurden in Benzol gelöst und für 3 Stunden bei RT geführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung von den festen Bestandteilen filtriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Lösen in Pentan und langsamen Abdampfen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden. Eine Isolierung von analysenreinem **13** scheiterte.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23 (br) ppm.

#### 1.4.4 Reaktivität von Diborinen

##### 1.4.4.1 Reaktivität gegenüber CO

###### **B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (16).**

Eine Lösung von B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**, 50 mg, 62.3 μmol) in 5 ml Pentan wurde bei -196 °C gefroren und die Argonatmosphäre durch CO getauscht. Die Lösung wurde langsam aufgetaut und unter Aufwärmen auf Raumtemperatur für 15 Minuten gerührt. Sowohl unreaktiertes CO als auch das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28 mg (32.6 μmol, 52%) eines braunen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.55 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.55 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.35 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 3.28 (br s, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.36-1.27 (br, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 214.9 (CO, br), 186.4 (C<sub>carben</sub>, br), 148.0 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 138.9 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 124.6 (CH<sub>aryl</sub>), 53.1 (NCH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>iPr</sub>), 26.1 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.2 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm. 1 Signal für eine aromatische CH-Gruppe liegt unter dem Lösungsmittelsignal.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -28.8 (s) ppm; berechnet (B3LYP/6-311G(d)): -33.2 ppm.

FT-IR: (Pentan) ν = 1929 (s) cm<sup>-1</sup>.

###### **B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (17).**

50 mg (62.3 μmol) B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**) wurden in 2 mL Benzol bei RT gelöst und 3 Tage unter CO-Atmosphäre gerührt, während die Reaktion mittels <sup>11</sup>B-NMR beobachtet wurde. Nach vollständiger Reaktion wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 1 ml) gewaschen. Durch langsames Eindampfen einer Benzollösung konnten geeignete Kristalle für die Einkristalldiffraktometrie erhalten werden.

Ausbeute: 55 mg (60.1 μmol, 96%) eines orangen Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 297.0 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 7.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.92 (s, 8 H, NCH), 3.00 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.95 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.95 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 147.1 (C<sub>q</sub>), 136.0 (C<sub>q</sub>), 129.3 (CH<sub>aryl</sub>), 124.7 (CH<sub>aryl</sub>), 54.7 (NCH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>iPr</sub>), 25.8 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.0 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.4 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = -2.6 (s) ppm; berechnet (B3LYP/6-311G(d)): -3.6 ppm.

ATR-IR: (Feststoff als Reinsubstanz) ν = 1678 (s), 1489 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>76</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (914.89 g/mol): C 76.14 %, H 8.37 %, N 6.12 %; gefunden: C 76.85 %, H 8.37 %, N 6.12 %.

**B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (18).**

B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**, 15 mg, 22 μmol) wurde in 0.7 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in einem Young NMR-Rohr gelöst und die Argonatmosphäre durch 1 atm CO ausgetauscht. Es konnte ein Farbumschlag von rot nach gelb beobachtet werden. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff konnte als Produkt isoliert. Durch langsames Eindampfen einer Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 14 mg (19 μmol, 86%) eines gelben Feststoffes.

Schmelzpunkt: 162 °C.

Zersetzungspunkt: 242 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.25–7.17 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.20 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.67 (dq, <sup>2</sup>J = 15 Hz, <sup>3</sup>J = 7.55 Hz, 4 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.61–2.47 (m, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.42 (dq, <sup>3</sup>J = 15 Hz, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.31–1.16 (m, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 216.0 (CO, br), 185.0 (C<sub>Carben</sub>, br), 144.3 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 142.6 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 140.0 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 138.1 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 129.1 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 127.0 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 126.7 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 125.8 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 52.0 (NCH<sub>2</sub>), 50.0 (NCH<sub>2</sub>), 24.1 (CH<sub>2Et</sub>), 24.0 (CH<sub>2Et</sub>), 14.8 (CH<sub>3Et</sub>), 14.3 (CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –31.5 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>48</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (746.65 g/mol): C 80.67 %, H 8.46 %, N 7.84 %; gefunden: C 79.33 %, H 8.39 %, N 7.73 %.

**FT-IR:** (Pentan) ν = 1939 (s), 1924 (s) cm<sup>-1</sup>.

**B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (19).**

B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**, 15 mg, 22 μmol) wurde in 0.7 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in einem Young NMR-Rohr gelöst und die Argonatmosphäre durch 1 atm CO ausgetauscht. Die Probe wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 24 h wurde die Atmosphäre erneut gegen 1 atm CO getauscht und die Probe auf 80 °C für weitere 24 h erhitzt. Es konnte ein Farbumschlag von rot nach orange beobachtet werden, zusätzlich wurde die Reaktion mittels <sup>11</sup>B-NMR Spektroskopie verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 12 mg (15 μmol, 68%) eines orangen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 162 °C.

Zersetzungspunkt: 242 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.08 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.12 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.77 (dq, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.44 (dq, <sup>3</sup>J = 15.4 Hz, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.16 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 24 H, CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 141.7 (*o*-C<sub>aryl</sub>), 136.3 (*i*-C<sub>aryl</sub>), 128.9 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 126.3 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 51.6 (NCH<sub>2</sub>), 24.2 (CH<sub>2Et</sub>), 14.2 (CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –2.5 (s) ppm.

**LIFDI-MS** (Toluol):  $m/z = 802.4784$  [ $M = C_{50}H_{60}B_2N_4O_4$ ].

**FT-IR:** (Benzol)  $\nu = 1703$  (s), 1691 (s), 1281 (s)  $cm^{-1}$ .

### **B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>CO (20).**

50 mg (62.5  $\mu$ mol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 14 mg (63  $\mu$ mol) Chromhexacarbonyl wurden in einer Young-Flasche eingewogen und in 5 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wurde für eine Woche auf 100 °C erhitzt, währenddessen konnte ein Farbumschlag von grün nach gelbbraun beobachtet werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 100 °C entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 2 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt aus wenig Pentan mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 30 mg (36.3  $\mu$ mol, 58%) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.35$  (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^2J = 1.4$  Hz, 1 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.31–7.19 (m, 6 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.15–7.12 (m, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.10 (d,  $^3J = 7.65$  Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.02 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^2J = 1.4$  Hz, 1 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.77 (d, 1 H,  $^2J = 1.95$  Hz, NCH), 6.27 (br, 2 H, NCH), 6.10 (d, 1 H,  $^2J = 1.95$  Hz, NCH), 3.87 (br, 1 H, BH), 3.24–3.13 (m, 2 H, CH), 3.06 (br s, 4 H, CH), 2.71 (sept.,  $^3J = 6.80$  Hz, 1 H, CH), 1.53–1.36 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (d,  $^3J = 6.75$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (d,  $^3J = 6.80$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (d,  $^3J = 6.55$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (d,  $^3J = 6.85$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. Drei (vermutlich verbreiterte) Protonensignale werden überlagert von Signalen zwischen 1.20–0.97 ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 150.1$  (C<sub>q</sub>), 147.9 (C<sub>q</sub>), 147.3 (C<sub>q</sub>), 146.2 (C<sub>q</sub>), 138.0 (C<sub>q</sub>), 135.4 (C<sub>q</sub>), 134.1 (C<sub>q</sub>), 130.1 (CH), 124.8 (C<sub>q</sub>), 124.3 (CH), 124.1 (br, CH), 123.7 (CH), 122.9 (CH), 121.0 (CH), 120.0 (CH), 33.4 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (CH<sub>3</sub>), 28.6 (C<sub>q</sub>), 28.5 (CH<sub>3</sub>), 28.2 (CH<sub>3</sub>), 28.1 (CH<sub>3</sub>), 25.31 (CH<sub>3</sub>), 25.29 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>3</sub>), 24.7 (CH<sub>3</sub>), 24.4 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -21.4$  (s, BH),  $-32.6$  (s, BCO) ppm;

berechnet (B3LYP/6-311G\*:  $\delta = -23, -36$  ppm).

**LIFDI-MS** (Toluol):  $m/z = 826.5863$  [ $M = C_{55}H_{72}B_2N_4O$ ], 798.5921 [ $M-CO$ ].

**ATR-IR:** (Feststoff als Reinsubstanz)  $\nu = 2312$  (w, BH), 1882 (s, CO)  $cm^{-1}$ .

### **1.4.4.2 Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub>**

#### **B<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(SIDep)<sub>2</sub> (21).**

B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**, 12 mg, 17  $\mu$ mol) wurde in 0.7 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in einem Young NMR-Rohr gelöst und die Argonatmosphäre durch 1 atm H<sub>2</sub> ausgetauscht. Die Lösung wurde auf 80 °C über Nacht erhitzt. Anschließend wurde das NMR-Rohr ein weiteres Mal unter 1 atm H<sub>2</sub> gesetzt und für weitere 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Dabei konnte ein Farbumschlag von rot nach violett beobachtet werden. Die Reaktion wurde zudem durch NMR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff konnte als Produkt isoliert werden. Durch langsames

Eindampfen einer Pentanlösung konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 9 mg (13.0  $\mu$ mol, 75%) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 220 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.14$  (t,  $^3J = 7.55$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.98 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.23 (s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.67–2.57 (m, 10 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ,  $\text{BH}$ ), 2.50–2.42 (m, 8 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 1.21 (t, 24 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 185.2$  ( $\text{C}_{\text{carben}}$ , br), 142.3 ( $o\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 140.0 ( $i\text{-C}_{\text{aryl}}$ ), 127.3 ( $p\text{-CH}_{\text{aryl}}$ ), 126.0 ( $m\text{-CH}_{\text{aryl}}$ ), 50.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 24.0 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 14.5 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 28$  (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{N}_4$  (692.65 g/mol): C 79.77 %, H 9.02 %, N 8.09 %; gefunden: C 79.46 %, H 9.83 %, N 7.93 %.

Analoge Reaktion für die Synthese zu  **$\text{B}_2\text{D}_2(\text{SIDep})_2$** .

**$^2\text{D-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2.6 (br) ppm.

#### 1.4.4.3 Reaktivität gegenüber Isonitrilen

##### **$\text{B}_2(\text{SIDep})_2\text{MeNC}$ (22).**

40.0 mg (57.9  $\mu$ mol) Diborin (**8**) wurden in 2 mL Benzol gelöst und 1.2 mL (116  $\mu$ mol, 0.1 mol/L) Methylisonitril unter Rühren zugegeben und auf 80 °C für zwei Stunden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 3 x 3 mL Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene orangene kristalline Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Durch Kristallisation aus Pentan konnten geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 11 mg (15.0  $\mu$ mol, 26%) eines orangen kristallinen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.15\text{--}7.07$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.04 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.02–6.99 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.98–6.91 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.87 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.96 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.62 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$  Hz, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.33–3.23 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 3.16–3.04 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.02–2.95 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.93–2.64 (m, 9 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$ ), 2.61–2.53 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.40 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 11.8$  Hz, 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.34 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 150.9$  ( $\text{C}_q$ ), 149.0 ( $\text{C}_q$ ), 143.8 ( $\text{C}_q$ ), 143.3 ( $\text{C}_q$ ), 142.2 ( $\text{C}_q$ ), 142.1 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 ( $\text{C}_q$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.94 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.89 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 121.1 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 118.1 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 53.2 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 51.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 47.6 ( $\text{CH}_3$ ), 37.3 ( $\text{CH}_3$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.3 ( $\text{CH}_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ), 15.42 ( $\text{CH}_3$ ), 15.37 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Die Signale für  $\text{C}_{\text{Carben}}$  konnten nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25$  (br), 1.9 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{N}_5$  (731.66 g/mol): C 78.79 %, H 8.68 %, N 9.57 %; gef.: C 78.41 %, H 8.75 %, N 9.34 %.

**FT-IR:** (Feststoff als Reinsubstanz)  $\nu = 3431$  (br, NH), 1262 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### **$\text{B}_2(\text{SIDep})_2^t\text{BuNC}$ (23 und 24).**

20 mg (29  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) wurden in Benzol gelöst und 4.8 mg (58  $\mu\text{mol}$ ) *tert*-Butylisonitril hinzugegeben. Die Probe wurde drei auf 80 °C geheizt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und bei Raumtemperatur kristallisiert. Eine weitere Trennung der Produkte war nicht möglich.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 22$  (br), 1.3 (s) ppm.

### **1.4.4.4 Reaktivität gegenüber Brønsted-Säuren**

#### **$[\text{B}_2\text{IDip}_2\text{H}][\text{BPh}_4]$ (25).**

20 mg (25  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**) und 10.5 mg (25  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Et}_3\text{NHBPh}_4$  wurden bei RT in 1 ml THF gelöst und geschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck, Waschen mit Benzol und erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff isoliert. Durch Kristallisation bei -30°C einer gesättigten THF-Lösung konnten geeignete Einkristalle, sowie analysenreines  $[\text{B}_2\text{IDip}_2\text{H}][\text{BPh}_4]$  erhalten werden.

Ausbeute: 9 mg (8  $\mu\text{mol}$ , 32%) eines weißen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta = 7.52\text{--}7.43$  (m, 5 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.34–7.27 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.27–7.24 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.22 (br, 1H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.20 (br, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.84–6.78 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.76 (br, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.67–6.62 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 2.79 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 1 H, CH), 2.54–2.40 (m, 2 H, CH), 2.33–2.20 (m, 3 H, CH), 2.11 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$  Hz, 2 H, CH), 1.29–1.22 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19–1.10 (m, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08–0.98 (m, 15 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.74 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.95$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.62 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.85$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 0.58 (br, 1 H, BH), 0.44 (br, 1 H, BH), -0.69 (br, 1 H, BH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta = 165.6$  ( $\text{C}_q$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 165.2 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 164.8 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 164.5 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 146.5 ( $\text{C}_q$ ), 145.9 ( $\text{C}_q$ ), 145.6 ( $\text{C}_q$ ), 145.4 ( $\text{C}_q$ ), 143.3 ( $\text{C}_q$ ), 142.6 ( $\text{C}_q$ ), 137.04 ( $\text{C}_q$ ), 137.03 ( $\text{C}_q$ ), 137.01 ( $\text{C}_q$ ), 137.0 ( $\text{C}_q$ ), 133.8 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 ( $\text{C}_q$ ), 132.8 ( $\text{C}_q$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.44 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 125.42 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 125.40 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 125.37 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 125.35 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 121.5 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ,  $\text{BPh}_4$ ), 35.3 (CH), 29.6 (NCH), 29.5 (NCH), 29.4 (NCH), 29.2 (NCH), 28.9 (NCH), 25.8 (BCH), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 24.9 ( $\text{CH}_3$ ), 23.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.63 ( $\text{CH}_3$ ), 22.61 ( $\text{CH}_3$ ), 22.1 ( $\text{CH}_3$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. Die Signale für  $\text{C}_{\text{Carben}}$  konnten nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.4 MHz,  $\text{d}^8\text{-THF}$ ):  $\delta = -6.5$  (s), -25 (br), -32 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $[C_{54}H_{75}N_4B_2][C_{24}H_{20}B]$  (1121.05 g/mol): C 84.53 %, H 8.46 %, N 5.06 %; gefunden: C 83.02 %, H 8.67 %, N 4.71 %.

**FT-IR:** (Benzol)  $\nu = 3157$  (br, CH), 2487 (s, BH terminal), 1577 (s, BH verbrückt)  $cm^{-1}$ .

#### 1.4.4.5 Reaktivität gegenüber Chalkogenverbindungen

##### **B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (26).**

Eine Lösung von B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**, 50 mg, 62  $\mu$ mol) und elementarem Schwefel (10 mg, 312  $\mu$ mol) wurden in 5 ml Benzol für 1 Stunde bei RT zur Reaktion gebracht. Nicht vollständig abregierter Schwefel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Hexan extrahiert und aus einer konzentrierten Hexanlösung durch Abdampfen kristallisiert.

Ausbeute: 25 mg (26  $\mu$ mol, 42 %) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 309.0 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.25$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.9$  Hz, CH<sub>Aryl</sub>), 7.15 (d,  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.18 (s, 4 H, NCH), 2.92 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.44 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (d,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 147.0$  (*o*-C<sub>q</sub>), 134.7 (*i*-C<sub>q</sub>), 130.2 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 124.3 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 118.7 (NCH), 29.3 (CH<sub>iPr</sub>), 24.2 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.9 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.1$  (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (959.14 g/mol): C 67.62 %, H 7.57 %, N 5.84 %; gefunden: C 67.66 %, H 8.04 %, N 5.42 %.

##### **B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (27).**

Eine Mischung aus B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**, 20 mg, 25  $\mu$ mol) und elementarem Selen (10 mg, 137  $\mu$ mol) wurde in 5 ml Benzol gelöst und für 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt. Überschüssiges Selen wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst, mit Hexan überschichtet und bei -30 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 11.7 mg (9.8  $\mu$ mol, 39%) eines dunkelroten, kristallinen Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 238.7 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.24$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.7$  Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.05 (d,  $^3J_{H,H} = 7.8$  Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.32 (s, 4 H, NCH), 2.93 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.48 (d,  $^3J_{H,H} = 6.7$  Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.97 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 146.4$  (*o*-C<sub>q</sub>), 135.4 (*i*-C<sub>q</sub>), 130.9 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 124.43 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 124.40 (NCH), 29.7 (CH<sub>iPr</sub>), 26.4 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.8 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -9.4$  (s) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (57.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 411 (s, 4Se, Se–Se), 161 (s, 1Se, B–Se–B).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}_5$  (1193.61 g/mol): C 54.34 %, H 6.08 %, N 4.69 %; gefunden: C 54.84 %, H 6.16 %, N 4.48 %.

### **[BIDipSe<sub>2</sub>Na(thf)]<sub>2</sub> (28).**

19 mg (15.9  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{IDip}_2\text{Se}_5$  (**27**) wurden in Benzol gelöst und mit 0.1 ml (30  $\mu\text{mol}$ ) einer 0.343 M Natriumnaphthalid-Lösung versetzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand aus Pentan kristallisiert. Es wurde ein Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse erhalten sowie ein NMR-Spektrum aus dem Rückstand aufgenommen, welches allerdings noch geringe Spuren einer zweiten Spezies enthalten. NMR-Daten des Hauptproduktes:

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{d}^8$ -THF):  $\delta = 7.32\text{--}7.27$  (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.21 (s, 4 H, NCH), 7.17–7.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.69 (m, 4 H, THF), 3.53 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 1.82 (m, 4 H, THF), 1.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 1.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{d}^8$ -THF):  $\delta = 61$  (br) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (57.2 MHz,  $\text{d}^8$ -THF): 264 (s) ppm.

### **B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> (29).**

20 mg (25  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**) und 10 mg (127  $\mu\text{mol}$ ) Selen wurden in Benzol suspendiert und 2 Stunden mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde das überschüssige Selen abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 14 mg (12  $\mu\text{mol}$ , 48 %) eines braunen Feststoffes.

$^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.20$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.03 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.48–3.36 (m, 16 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ , NCH<sub>2</sub>), 1.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 1.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 147.1$  (*o*-C<sub>q</sub>), 136.1 (*i*-C<sub>q</sub>), 130.1 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 125.0 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 53.7 (NCH<sub>2</sub>), 29.6 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 26.6 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 24.6 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

$^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.6$  (s) ppm.

$^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (57.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 426 (s, 4Se, Se–Se), 169 (s, 1Se, B–Se–B).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}_5$  (1197.65 g/mol): C 54.16 %, H 6.40 %, N 4.68 %; gefunden: C 55.08 %, H 6.72 %, N 4.24 %.

### **B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (30).**

50.0 mg (72.4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{SIDep}_2$  (**8**) und 34.3 mg (434  $\mu\text{mol}$ ) elementares Selen wurden in 5 mL Difluorbenzol suspendiert und 6 Stunden mit Ultraschall behandelt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie. Anschließend wurde das überschüssige Selen abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt.



Ausbeute: 40.0 mg (34.4  $\mu\text{mol}$ , 47%) eines orangen Feststoffes.

Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produktes in THF, wurde für die NMR-Spektroskopie Difluorbenzol zugefügt.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $d^8$ -THF (+ Difluorbenzol; kalibriert auf das THF-Signal bei 1.73 ppm)):  $\delta = 7.35$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.95 (s, 8 H, NCH), 3.23 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.55$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 2.98 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 2.85 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.3$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.65$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 2.72 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 1.34 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.55$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ), 1.32 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.55$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm. Ein Dublett liegt unter dem Peak des Difluorbenzols und kann deshalb nicht gefunden werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.8 MHz,  $d^8$ -THF (+ Difluorbenzol; kalibriert auf das THF-Signal bei 25.31 ppm)):  $\delta = 144.0$  (*o*- $\text{C}_q$ ), 143.4 (*o*- $\text{C}_q$ ), 137.5 (*i*- $\text{C}_q$ ), 130.4 (*p*- $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 127.19 (*m*- $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 127.15 (*m*- $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 53.7 (NCH), 25.91 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 25.85 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 14.72 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ), 14.67 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden. Zudem werden noch Spuren von Difluorbenzol gefunden (151.4 und 151.8 ppm).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $d^8$ -THF (+ Difluorbenzol)):  $\delta = -6.5$  (s) ppm.

**$^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (57.2 MHz,  $d^8$ -THF (+ Difluorbenzol)): 451 (s, 1Se, Se–Se–Se), 371 (s, 2Se, Se–Se), 234 (s, 2Se, Se–Se), 16.4 (s, 1Se B–Se–B).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}_6$  (1164.39 g/mol): C 47.45 %, H 5.19 %, N 4.81 %; gefunden: C 47.46 %, H 5.60 %, N 4.38 %.

### **$\text{B}_2\text{SIDep}_2\text{Se}_5$ . (31).**

71.8 mg (65.8  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{SIDep}_2\text{Se}_6$  (**30**) und 17 mg (65.8  $\mu\text{mol}$ ) Triphenylphosphan wurden bei RT in *ortho*-Difluorbenzol gelöst und geschüttelt. Die Reaktionskontrolle erfolgte via  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektroskopie. Anschließend wurde durch Zugabe von Hexan zur Reaktionslösung das gebildete Triphenylphosphanselenid gefällt und abgetrennt. Eine erneute Reaktionskontrolle zeigte allerdings die partielle Rückreaktion zum Edukt, weshalb eine analysenreine Isolierung von **31** bislang scheiterte.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.18$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.15 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 3.10 (s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.54 (dq,  $^3J_{\text{H,H}} = 15.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 1.23 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 142.0$  (*o*- $\text{C}_q$ ), 136.9 (*i*- $\text{C}_q$ ), 129.6 (*p*- $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 126.5 (*m*- $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 52.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 14.5 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte aufgrund der Quadrupolverbreiterung durch das benachbarte Boratom nicht detektiert werden.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.7$  (s) ppm.

**$^{77}\text{Se}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR** (57.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 398 (s, 4Se, Se–Se), 189 (s, 1Se, B–Se–B).

**B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(SPh)<sub>2</sub> (32).**

50 mg (62.6 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 13.7 mg (62.7 μmol) 1,2-Diphenyldisulfid wurden in 10 ml Benzol gelöst und 14 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 2 x 5 ml Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel der Pentanphase wurde entfernt und der violette Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindampfen einer Pentanlösung konnten geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden.

Ausbeute: 16.8 mg (16.5 μmol, 26 %) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 221 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.85 (br, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.79 (br, 6 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.29 (s, 4 H, NCH), 3.20 (br, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.05 (m, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 174.7 (C<sub>q</sub>), 148.8 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>), 137.6 (C<sub>q</sub>), 129.3 (CH<sub>Aryl</sub>), 128.9 (CH<sub>Aryl</sub>), 127.7 (CH<sub>Aryl</sub>), 124.2 (CH<sub>Aryl</sub>), 124.0 (NCH), 120.1 (CH<sub>Aryl</sub>), 28.9 (CH<sub>iPr</sub>), 26.6 (CH<sub>3iPr</sub>), 22.7 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 25 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (1017.16 g/mol): C 77.94 %, H 8.13 %, N 5.51 %, S 6.30 %; gefunden: C 78.12 %, H 8.26 %, N 8.26 %, S 6.25 %.

**B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub> (33).**

Eine Lösung aus 50 mg (62.6 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 19.5 mg (62.6 μmol) 1,2-Diphenyldiselenid in 10 ml Benzol wurde 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2 x 5 ml Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der violette Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Kristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden.

Ausbeute: 15.8 mg (14.2 μmol, 23 %) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 128 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.33 (s, 4 H, NCH), 3.29 (br, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.02 (m, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 174.7 (C<sub>Carben</sub>), 146.5 (o-C<sub>Aryl</sub>), 143.2 (i-C<sub>Ph</sub>), 137.5 (i-C<sub>Aryl</sub>), 131.3 (o-CH<sub>Ph</sub>), 129.5 (m-CH<sub>Ph</sub>), 127.7 (p-CH<sub>Aryl</sub>), 124.3 (m-CH<sub>Aryl</sub>), 124.1 (NCH), 121.3 (p-CH<sub>Ph</sub>), 29.0 (CH<sub>iPr</sub>), 26.7 (CH<sub>3iPr</sub>), 22.8 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 22 (br) ppm.

<sup>77</sup>Se-NMR (95.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 175.6 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> (1110.95 g/mol): C 71.36 %, H 7.44 %, N 5.04 %; gefunden: C 70.68 %, H 7.66 %, N 4.66 %.

**B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub> (34).**

Eine Lösung aus 50 mg (62.3  $\mu$ mol) B<sub>2</sub>SIDip<sub>2</sub> (**7**) und 19.4 mg (62.3  $\mu$ mol) 1,2-Diphenyldiselenid in 10 ml Benzol wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit 2 x 5 ml Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der violette Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten geeignete Kristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden.

Ausbeute: 24 mg (21.8  $\mu$ mol, 35 %) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 108 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.95–6.85 (m, 10 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.88–3.26 (br, 16 H, NCH<sub>2</sub>, CH<sub>iPr</sub>), 1.02 (m, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-thf):  $\delta$  = 147.2 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 142.2 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 139.5 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 131.4 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 128.3 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 127.6 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 124.7 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 121.5 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 54.5 (NCH<sub>2</sub>), 28.9 (CH<sub>iPr</sub>), 25.8 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.5 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 27 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>86</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> (1114.98 g/mol): C 71.10 %, H 7.77 %, N 5.03 %; gefunden: C 71.36 %, H 7.84 %, N 5.15 %.

**B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>(SPh)<sub>2</sub> (35).**

50.0 mg (72.4  $\mu$ mol) Diborin **8** und 15.8 mg (72.4  $\mu$ mol) 1,2-Diphenyldisulfid wurden in 5 mL Benzol gelöst und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit 2 mL Pentan gewaschen.

Ausbeute: 14.0 mg (15.4  $\mu$ mol, 21%) eines grünen Pulvers.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.11 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.93–6.96 (m, 14 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.76 (s, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.20 (s, 8 H, NCH<sub>2</sub>), 2.49–2.59 (m, 16 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.13 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 24 H, CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  = 187.4 (C<sub>Carben</sub>), 148.9 (*i*-C<sub>q, SPh</sub>), 141.6 (*i*-C<sub>q, Aryl</sub>), 139.6 (*o*-C<sub>q, Aryl</sub>), 129.8 (*o*-CH<sub>SPh</sub>), 127.3 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 127.0 (*p*-CH<sub>SPh</sub>), 126.1 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 121.1 (*m*-CH<sub>SPh</sub>), 52.5 (NCH<sub>2</sub>), 25.0 (CH<sub>2Et</sub>), 14.8 (CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 28 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>70</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (908.95 g/mol): C 76.64 %, H 7.76 %, N 6.16 %, S 7.06 %; gefunden: C 76.24 %, H 7.89 %, N 6.13 %, S 6.11 %.

**B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub>(SePh)<sub>2</sub> (36).**

50.0 mg (72.4  $\mu$ mol) Diborin **8** und 22.6 mg (72.4  $\mu$ mol) 1,2-Diphenyldiselenid wurden in 5 mL Benzol gelöst und bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelgrüne Feststoff mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 45.0 mg (45.0  $\mu$ mol, 63%) eines dunkelgrünen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.15-7.18 (m,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.99 (m, 14 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.94 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 3.20 (s, 8 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.51-2.60 (m, 16 H,  $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 1.11 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 187.3 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 143.6 ( $i\text{-C}_q$ ), 141.7 ( $i\text{-C}_q$ ), 139.6 ( $o\text{-C}_q, \text{Aryl}$ ), 132.4 ( $o\text{-CH}_{\text{SePh}}$ ), 127.4 ( $p\text{-CH}$ ), 127.3 ( $p\text{-CH}$ ), 126.2 ( $m\text{-CH}_{\text{Aryl}}$ ), 122.4 ( $m\text{-CH}_{\text{SePh}}$ ), 52.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_{2\text{Et}}$ ), 14.6 ( $\text{CH}_{3\text{Et}}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 27 (br) ppm.

$^{77}\text{Se-NMR}$  (95.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 193.2 (s) ppm.

**LIFDI-MS** (Toluol):  $m/z$  = 1004.4085 [ $\text{M} = \text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}_2$ ]; 927.3694 [ $\text{M-C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}_2$ ]; 847.4531 [ $\text{M-C}_6\text{H}_5\text{Se} = \text{C}_{52}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{N}_4\text{Se}$ ];

### **$[\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{TePh})]^+[\text{TePh}]^-$ (37).**

Eine Lösung aus  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**, 50 mg, 62.6  $\mu$ mol) und 1,2-Diphenylditellurid (25.6 mg, 63.8  $\mu$ mol) wurden in Benzol gelöst (5 mL) und für 10 bei RT Minuten gerührt. Der während der Reaktion entstehende Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit 6 ml Benzol gewaschen. Durch langsames Eindampfen einer THF-Lösung konnten geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 58 mg (48.0  $\mu$ mol, 77 %) eines gelben, kristallinen Feststoffes.

Schmelzpunkt: 137 °C.

Zersetzungspunkt: 216 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{d}^8\text{-thf}$ ):  $\delta$  = 7.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.70 (s, 4H  $\text{NCH}$ ), 7.40 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 4 H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 7.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.98 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.79 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.50 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.28 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 2.56 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 2.50 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 0.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ), 0.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ), 0.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ), 0.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $\text{d}^8\text{-thf}$ ):  $\delta$  = 145.9 ( $\text{C}_q$ ), 145.6 ( $\text{C}_q$ ), 145.3 ( $\text{C}_q$ ), 144.2 ( $\text{C}_q$ ), 135.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 131.4 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 128.49( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 127.3 ( $\text{NCH}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.7 ( $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 30.0 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 29.8 ( $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ), 24.7 ( $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ) 23.3 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 23.2 ( $\text{CH}_{3\text{iPr}}$ ) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{d}^8\text{-thf}$ ):  $\delta$  = 0 (br) ppm.

$^{125}\text{Te-NMR}$  (157.8 MHz,  $\text{d}^8\text{-thf}$ ):  $\delta$  = 30.6 (s), -328.1 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_4\text{Te}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$  (1286.34 g/mol): C 65.61 %, H 6.84 %, N 4.64 %; gefunden: C 65.48 %, H 6.93 %, N 4.20 %.

**[B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(TeFp)]<sup>+</sup>[TeFp]<sup>-</sup> (38).**

B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**, 50 mg, 62.6 μmol) und 1,2-Di(4-fluorphenyl)ditellurid (27.9 mg, 62.6 μmol) wurden in 5 ml Benzol gelöst und 10 Minuten bei RT gerührt. Der ausfallende, gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit 3 x 5 ml Benzol gewaschen. Durch Kristallisation aus THF konnten geeignete Einkristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 62 mg (49.8 μmol, 80 %) eines gelben Feststoffes.

Schmelzpunkt: 130 °C.

Zersetzungspunkt: 210 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 7.73 (s, 4H, NCH), 7.72–7.67 (m, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.57–6.46 (m, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.8 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 2.60–2.47 (m, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 0.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 36 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 145.5 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>), 144.7 (CH<sub>aryl</sub>), 144.6 (CH<sub>aryl</sub>), 135.0 (C<sub>q</sub>), 133.81 (CH<sub>aryl</sub>), 133.75 (CH<sub>aryl</sub>), 131.5 (CH<sub>aryl</sub>), 127.4 (NCH), 126.0 (CH<sub>aryl</sub>), 125.9 (CH<sub>aryl</sub>), 115.9 (CH<sub>aryl</sub>), 117.9 (CH<sub>aryl</sub>), 113.0 (CH<sub>aryl</sub>), 112.8 (CH<sub>aryl</sub>), 30.1 (CH<sub>iPr</sub>), 29.9 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.2 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 0 (br) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (470.6 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = -117.7 (s) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (157.8 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 10.7 (s), -311.8 (s) ppm.

Elementaranalyse berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>80</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> (1188.18 g/mol): C 65.40 %, H 6.56 %, N 4.24 %; gefunden: C 65.78 %, H 6.66 %, N 4.40 %.

**[B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(TeTol)]<sup>+</sup>[TeTol]<sup>-</sup> (39).**

30 mg (37.5 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 15.5 mg (35.4 μmol) Bis(4-methylphenyl)ditellurid wurden in 5 ml Benzol gelöst und bei RT gerührt. Nach zwei Stunden wurden 2 ml Hexan zugegeben und der ausgefallene Feststoff isoliert und dreimal mit je 2 ml Hexan gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 22 mg (17.8 μmol, 50 %) eines gelben Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 7.70–7.65 (m, 6 H NCH, CH<sub>TeTol</sub>), 7.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.75 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.18–7.10 (m, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>TeTol</sub>), 6.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2 H, CH<sub>TeTol</sub>), 6.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2 H, CH<sub>TeTol</sub>), 2.55 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH<sub>iPr</sub>), 2.49 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4 H, CH<sub>iPr</sub>), 2.20 (s, 3 H, CH<sub>3TeTol</sub>), 1.90 (s, 3 H, CH<sub>3TeTol</sub>), 1.01–0.86 (m, 48 H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 145.6 (*o*-C<sub>q</sub>), 145.3 (*o*-C<sub>q</sub>), 144.2 (CH<sub>TeTol</sub>), 136.8 (C<sub>q</sub>, TeTol), 135.2 (*i*-C<sub>q</sub>), 132.4 (CH<sub>TeTol</sub>), 131.3 (*p*-CH<sub>aryl</sub>), 129.7 (CH<sub>TeTol</sub>), 129.5 (NCH), 127.4 (CH<sub>TeTol</sub>), 127.1 (CH<sub>TeTol</sub>), 126.1 (*o*-CH<sub>aryl</sub>), 125.6 (*m*-CH<sub>aryl</sub>), 119.5 (C<sub>q</sub>, TeTol), 113.4 (C<sub>q</sub>, TeTol), 29.95 (CH<sub>iPr</sub>), 29.88 (CH<sub>iPr</sub>), 24.9 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.8 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.4 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.1 (CH<sub>3iPr</sub>), 21.1 (CH<sub>3TeTol</sub>), 20.8 (CH<sub>3TeTol</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = 0 (br) ppm.

<sup>125</sup>Te-NMR (126.2 MHz, d<sup>8</sup>-thf): δ = -8.8, -346.6 (s) ppm.

**[B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(TePh)]<sup>+</sup>[TePh]<sup>-</sup> (40) und B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> (41).**

50 mg (72.4 μmol) B<sub>2</sub>SIDep<sub>2</sub> (**8**) und 29.5 mg (72.4 μmol) Diphenylditellurid wurden in 5 ml Benzol gelöst und bei RT gerührt. Nach zwei Stunden wurde die Bildung eines gelben Feststoffes beobachtet. Der gelbe Feststoff und die grüne Lösung wurden voneinander getrennt und der Feststoff dreimal mit 2 ml Benzol gewaschen.

Ausbeute: 24.0 mg (21.0 μmol, 29 %) eines gelben (nicht analysenreinen) Feststoffes (**40**).

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1H, CH<sub>TePh</sub>), 7.31–7.26 (m, 6 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>aryl</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 1 H, CH<sub>TePh</sub>), 7.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>aryl</sub>), 6.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>aryl</sub>), 6.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2 H, CH<sub>TePh</sub>), 3.99 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 2.41–2.21 (m, 12 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.10–2.00 (m, 4 H, CH<sub>2Et</sub>), 1.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12 H, CH<sub>3Et</sub>), 1.07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12 H, CH<sub>3Et</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, CD<sub>2</sub>CL<sub>2</sub>): δ = 1 (br) ppm.

Das Lösungsmittel des grünen Filtrats wurde entfernt und der gelb-grüne Rückstand in deuteriertem THF gelöst. Das NMR-Spektrum zeigte neben Signalen für **40** einen weiteren Signalsatz, welcher Verbindung **41** zugeordnet werden könnte. Eine analysenreine Darstellung mittels Kristallisation gelang jedoch nicht.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, d<sup>8</sup>-THF): δ = 20 (br) ppm.

**B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrSH) (42).**

50 mg (62.6 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) wurden in 5 ml Benzol gelöst und 4.8 mg (62.6 μmol; 5.9 μl; d = 0.81 g/cm<sup>3</sup>) 2-Propanethiol zugegeben. Die Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Kristallisation bei –30 °C konnten sowohl geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse, als auch das Produkt als blauer kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 43 mg (49 μmol, 78%) eines blauen Feststoffes

Zersetzungspunkt: 190 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.75 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.95 Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.65 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.23 (s, 2 H, NCH), 6.19 (s, 2 H, NCH), 3.5 (br, 1 H, BH), 3.28 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.65 Hz, 4 H, CH<sub>iPr</sub>), 3.05 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.87 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1 H, CH<sub>iPrS</sub>), 1.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>) 0.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6 H, CH<sub>3iPrS</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 146.3 (*o*-C<sub>Aryl</sub>), 145.4 (*o*-C<sub>Aryl</sub>), 139.0 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 138.9 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 128.7 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 128.4 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 124.3 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 123.8 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 122.4 (NCH), 122.2 (NCH), 36.6 (CH<sub>iPrS</sub>), 28.71 (CH<sub>iPr</sub>), 28.69 (CH<sub>iPr</sub>), 26.2 (CH<sub>3iPrS</sub>), 25.6 (CH<sub>3iPr</sub>), 25.3 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.1 (CH<sub>3iPr</sub>), 23.0 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 31 (br), 27 (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{57}H_{80}B_2N_4S$  (874.98 g/mol): C 78.24 %, H 9.22 %, N 6.40 %, S 3.66 %, gefunden: C 77.85 %, H 8.88 %, N 6.45 %, S 2.82 %.

**ATR-IR:** (Feststoff als Reinsubstanz)  $\nu = 2408$  (br, w, BH), 2863 (s), 2955 (s)  $cm^{-1}$ .

### **B<sub>2</sub>SIdep<sub>2</sub>(PrSH) (43).**

50.0 mg (72.4  $\mu$ mol) **8** wurden in 2 ml Benzol gelöst und unter Rühren 0.36 ml (72.4  $\mu$ mol, 0.2 mol/l) Isopropylthiol zugegeben. Nach drei Stunden bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck wurde das Produkt als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 19 mg (25  $\mu$ mol, 34%) eines blauen Feststoffes

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.20$  (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.13 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.07 (d,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 6.98 (d,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 3.25 (s, 4 H, NCH), 3.21 (s, 4 H, NCH), 2.80–2.50 (m, 16 H, CH<sub>2Et</sub>), 2.32 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.60$  Hz, 1 H, CH<sub>SiPr</sub>), 1.25 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.22 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 12 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.08 (d,  $^3J_{H,H} = 6.6$  Hz, 6 H, CH<sub>3iPrS</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = 188.9$  (C<sub>Carben</sub>), 142.3 (*o*-C<sub>Aryl</sub>), 142.0 (*o*-C<sub>Aryl</sub>), 141.2 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 140.1 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 127.8 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 127.5 (*p*-CH<sub>Aryl</sub>), 126.6 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 126.3 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 52.3 (NCH<sub>2</sub>), 51.5 (NCH<sub>2</sub>), 36.7 (CH<sub>iPrS</sub>), 27.1 (CH<sub>3iPr</sub>), 25.2 (CH<sub>2Et</sub>), 14.8 (CH<sub>3Et</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 30$  (br) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{49}H_{68}B_2N_4S$  (766.79 g/mol): C 76.75 %, H 8.94 %, N 7.31 %, S 4.18 %, gefunden: C 77.04 %, H 9.12 %, N 7.24 %, S 3.44 %.

**ATR-IR:** (Feststoff als Reinsubstanz)  $\nu = 2441$  (br, w, BH), 2871 (s), 2930 (s), 2961 (s)  $cm^{-1}$ .

### **1.4.4.6 Reaktivität gegenüber Alkalimetall-Kationen**

#### **[Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>][B(3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (46).**

Eine Lösung von B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**, 30 mg, 38  $\mu$ mol) in Fluorbenzol (2 mL) wurde zu einer Suspension von Lithiumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat (45 mg, 75  $\mu$ mol) in Fluorbenzol (3 mL) gegeben. Dabei konnte ein sofortiger Farbumschlag von dunkelgrün nach pink beobachtet werden. Die Lösung wurde 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Waschen des Rückstandes mit Benzol (2  $\times$  3 mL) konnte das Produkt als pinker Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung (Fluorbenzol) erhalten werden.

Ausbeute: 47 mg, (24  $\mu$ mol, 63 %) eines pinken Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 274 °C.

Reaktionslösung:

**<sup>11</sup>B-NMR** aus der Reaktionslösung:  $\delta = 18$  (br s, B<sub>2</sub>), -6.4 (s, BAr<sup>Cl</sup><sub>4</sub>) ppm; berechnet:  $\delta_{iso} = 12.6$  ppm.

**<sup>7</sup>Li-MAS-NMR:**  $\delta_{iso} = -3.7, -4.1$  ppm (Integralverhältnis ca. 1:1); berechnet:  $\delta_{iso} = -4.9, -5.3$  ppm.

**$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR:**  $\delta_{iso} = 2.6$  (br, unstrukturierte Gauß/Lorentzkurve mit FWHH 910 Hz,  $\text{B}_2$ ),  $-6.5$  ( $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4$ ) ppm; berechnet:  $\delta_{iso} = -0.5$  ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $[\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{Li}_2\text{N}_4][\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{BCl}_8]_2$  (2002.29 g/mol): C 61.19 %, H 4.83 %, N 2.80 %; gefunden: C 61.69 %, H 5.10 %, N 2.62 %.

### **$[\text{Na}_2\text{B}_2\text{IDip}_2][\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]_2$ (47).**

Eine Lösung von  $\text{B}_2\text{IDip}_2$  (**XXIII**, 30 mg,  $38 \mu\text{mol}$ ) in Fluorbenzol (2 mL) und eine Suspension von Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat (46 mg,  $75 \mu\text{mol}$ ) in Fluorbenzol (3 mL) wurden zusammen gegeben und führten zu einen sofortigen Farbumschlag von dunkelgrün nach violett. Nach Behandlung der Reaktionslösung im Ultraschallbad (5 Minuten) wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 2 x 3 ml Benzol gewaschen und der violette Feststoff im Vakuum getrocknet. Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung erhalten werden.

Ausbeute: 54 mg ( $27 \mu\text{mol}$ , 71%) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt:  $245 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$^{11}\text{B}$ -NMR** der Reaktionslösung:  $\delta = 17$  (br s,  $\text{B}_2$ ),  $-7.2$  (s,  $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4$ ) ppm; berechnet:  $\delta_{iso} = 12.5$  ppm.

**$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR:**  $\delta_{iso} = 1.9$  (br, unstrukturierte Gauß/Lorentzkurve mit FWHH 1030 Hz,  $\text{B}_2$ ),  $-6.5$  ( $\text{BAr}^{\text{Cl}}_4$ ) ppm; berechnet:  $\delta_{iso} = 0.5$  ppm.

**$^{15}\text{N}$ -MAS-NMR:**  $\delta_{iso} = -196.3, -197.1$  ppm (Integralverhältnis ca. 1:1);

**$^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR:**  $\delta_{iso} = -8.7, -10.3$  ppm (Integralverhältnis ca. 1:1). Simulationsparameter: Bande 1:  $\text{C}_Q = 2.96$  MHz,  $\eta_{\text{quad}} = 0.78$ , LB = 30 Hz, Bande 2:  $\text{C}_Q = 2.95$  MHz,  $\eta_{\text{quad}} = 0.76$ , LB = 30 Hz; berechnet:  $\delta_{iso} = 0.17, 0.43$  ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $[\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{N}_4\text{Na}_2][\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{BCl}_8]_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{F}]_2$  (2207.59 g/mol): C 61.49 %, H 4.80 %, N 2.52 %; gefunden: C 62.33 %, H 4.70 %, N 2.90 %.

### **$[\text{Na}_2\text{B}_2\text{SIDip}_2][\text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]_2$ (48).**

$\text{B}_2\text{SIDip}_2$  (**7**, 15 mg,  $18.7 \mu\text{mol}$ ) und Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat (23.0 mg,  $37.4 \mu\text{mol}$ ) wurden in Fluorbenzol (1 mL) suspendiert und für 1 h bei RT gerührt. Es konnte ein Farbumschlag von rot nach violett beobachtet werden. Die Lösung wurde in der Glovebox langsam kristallisiert und die überstehende Lösung abgenommen. Der kristalline Feststoff wurde anschließend mit 3 x 0.5 ml Fluorbenzol gewaschen.

Ausbeute: 33 mg ( $16 \mu\text{mol}$ , 86%) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt:  $258 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Elementaranalyse** berechnet für  $[\text{C}_{54}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{N}_4\text{Na}_2][\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{BCl}_8]_2$  (2038.41 g/mol): C 60.10 %, H 4.94 %, N 2.75 %; gefunden: C 60.32 %, H 5.02 %, N 2.85 %.



**[Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>SiDep<sub>2</sub>][B(3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (49).**

B<sub>2</sub>SiDep<sub>2</sub> (**8**, 10 mg, 14.5 μmol) und Natriumtetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat (17.9 mg, 29.0 μmol) wurden bei RT in Fluorbenzol (2 mL) suspendiert. Es konnte ein Farbumschlag von rot nach violett beobachtet werden. Die Lösung wurde in der Glovebox stehen gelassen bis sich ein kristalliner Feststoff gebildet hat. Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 21 mg (11 μmol, 75%) eines violetten Feststoffes.

Zersetzungspunkt: 258 °C.

**Elementaranalyse** berechnet für [C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>][C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>BCl<sub>8</sub>]<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F] (2022.30 g/mol): C 59.24 %, H 4.67 %, N 2.76 %; gefunden: C 59.68 %, H 4.60 %, N 2.90 %.

**1.4.4.7 Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-Komplexen****[B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>(CuCCPh)<sub>2</sub>] (50).**

50 mg (62.6 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 20.6 (125 μmol) Kupfer-2-phenylactetylid wurden in einem Young NMR-Rohr in Benzol gelöst und für 72 h auf 80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend mit Benzol extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Um geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse zu erhalten, wurde der Feststoff aus Benzol kristallisiert.

Ausbeute: 37 mg (26 μmol, 41 %) eines gelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 7.68 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.55 Hz, 4 H, CH<sub>Ph</sub>), 7.34 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>Ph</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 8 H, CH<sub>Aryl</sub>), 7.06 (tt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.25 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5 Hz, 2 H, CH<sub>Ph</sub>), 6.18 (s, NCH, 4 H), 3.00 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.75 Hz, 8 H, CH<sub>iPr</sub>), 1.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.85 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>), 1.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 24 H, CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 159.0 (C<sub>carben</sub>, br) 146.0 (*o*-C<sub>Aryl</sub>), 134.6 (*i*-C<sub>Aryl</sub>), 131.73 (CuCC), 131.69 (*o*-CH<sub>Ph</sub>), 131.2 (*i*-C<sub>Ph</sub>), 130.9 (*p*-C<sub>Aryl</sub>), 128.2 (*m*-CH<sub>Ph</sub>), 125.1 (*m*-CH<sub>Aryl</sub>), 124.2 (*p*-CH<sub>Ph</sub>), 123.1 (NCH), 100.3 (CuCC), 29.1 (CH<sub>iPr</sub>), 25.7 (CH<sub>3iPr</sub>), 24.5 (CH<sub>3iPr</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (160.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 2.9 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>70</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (1128.16 g/mol): C 74.53 % H 7.33 % N 4.97 %; gefunden: C 73.78 %, H 7.33 %, N 4.97 %.

**[B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>{CuCC(Ph<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>}] (51).**

20 mg (25.0 μmol) B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIII**) und 11 mg (50 μmol) Kupfer-2-(para-*tert*-butyl)phenylactetylid wurden in einem Young NMR-Rohr in Benzol gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 72 h auf 80°C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde zuerst mit Pentan gewaschen und danach mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelber

Feststoff erhalten. Durch Kristallisation aus Benzol konnten geeignete Kristalle zur Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 16 mg (13  $\mu$ mol, 52 %) eines gelben Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 7.66 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.05$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.34 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.75$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.32 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.05$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.19 (s, 4 H, NCH), 3.04 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 1.43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 1.29 (s, 18 H,  $\text{CH}_{\text{3tBu}}$ ), 1.05 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.85$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 158.6 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 146.5 ( $p\text{-C}_{\text{Ph}}$ ), 146.0 ( $o\text{-C}_{\text{Aryl}}$ ), 134.6 ( $i\text{-C}_{\text{Aryl}}$ ), 131.50 (CuCC), 131.45 ( $o\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 130.9 ( $p\text{-CH}_{\text{Aryl}}$ ), 130.4 ( $i\text{-C}_{\text{Ph}}$ ), 125.2 ( $m\text{-CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.1 ( $m\text{-CH}_{\text{Ph}}$ ), 123.1 (NCH), 100.0 (CuCC), 34.5 ( $\text{C}_{\text{tBu}}$ ), 31.6 ( $\text{CH}_{\text{3tBu}}$ ), 29.2 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 25.7 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 24.5 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm. Das Signal für den Carbenkohlenstoff konnte über das HMBC Spektrum gefunden werden.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (160.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 2.8 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{99}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$  (1241.38 g/mol): C 75.47 % H 8.04 % N 4.51 %; gefunden: C 75.25 %, H 8.60 %, N 3.98 %

### **$[\text{B}_2\text{IDip}_2(\text{CuCl})_2]$ (52).**

120 mg (107.1  $\mu$ mol) von  $[\text{B}_2(\text{IDip})_2\{\text{Cu}(\eta^1\text{-C}_2\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**XXVIII**) wurden in 5 ml Benzol gelöst und in einem Eisbad auf ca. 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 17.3 mg (107.1  $\mu$ mol)  $\text{CuCl}\cdot\text{SMe}_2$  gegeben und die Lösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wurde zwei weitere Male mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung der Substanz in Benzol konnten geeignete Kristalle zu Strukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 49 mg (49  $\mu$ mol, 46 %) eines gelben Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 7.41–7.32 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 7.22–7.17 (m, 8 H,  $\text{CH}_{\text{Aryl}}$ ), 6.18 (s, 4 H, NCH), 2.85 (sept.,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 0.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 24 H,  $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 146.0 ( $o\text{-C}_{\text{Aryl}}$ ), 134.4 ( $i\text{-C}_{\text{q}}$ ), 131.3 ( $p\text{-CH}_{\text{Aryl}}$ ), 125.3 ( $m\text{-CH}_{\text{Aryl}}$ ), 123.4 (NCH), 29.1 ( $\text{CH}_{\text{iPr}}$ ), 25.6 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ), 24.5 ( $\text{CH}_{\text{3iPr}}$ ) ppm (ein quartäres Kohlenstoffatom konnte nicht detektiert werden).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = -0.5 (s) ppm.

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_4$  (998.83 g/mol): C 65.07 % H 7.28 % N 5.62 %; gefunden: C 65.02 %, H 7.91 %, N 5.18 %.

### 1.4.5 Reaktivität von Diborenen

#### **[B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (53).**

30.0 mg (31.1 μmol) B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIV**) und 30.0 mg (31.1 μmol) Tropyliumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurden in Benzol bei RT gelöst. Es findet ein Farbumschlag von grün nach rot statt. Anschließend wurde die Lösung gerührt und nach einer Stunde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 2 ml Hexan gewaschen.

Ausbeute: 25.0 mg (13.7 μmol, 44 %) eines roten Feststoffes.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -5.9 (s, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]) ppm. Für das B<sub>2</sub>-Fragment kann aufgrund des Radikalcharakters kein Signal beobachtet werden.

#### **[B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub>][BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>] (54).**

20.0 mg (23.6 μmol) B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (**15**) und 22.6 mg (23.6 μmol) Tropyliumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat wurden bei RT in Benzol gelöst und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel der roten Reaktionslösung entfernt und der Rückstand mit dreimal 2 ml Hexan gewaschen.

Ausbeute: 21.4 mg (12.5 μmol, 53 %) eines roten Feststoffes.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = -5.9 (s, [BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>]) ppm. Für das B<sub>2</sub>-Fragment kann aufgrund des Radikalcharakters kein Signal beobachtet werden.

#### **B<sub>2</sub>SIMes<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> (55).**

20.0 mg (25.2 μmol) B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>SIMes<sub>2</sub> (**11**) wurden in 2 ml Benzol gelöst und 0.05 ml Butyllithium in Hexan (1.6 M, 80 μmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, das Lösungsmittel des Filtrats entfernt und das Rohprodukt aus Hexan kristallisiert.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -19.0 (s) ppm.

#### **B<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> (56).**

100 mg (104 μmol) B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDip<sub>2</sub> (**XXIV**) wurden in 3 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden anschließend 0.26 ml einer in Hexan hergestellten BuLi-Lösung (1.6 M, 416 μmol) zugegeben und das Gemisch auf 60 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und das Filtrat im Vakuum getrocknet.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -18.1 (s) ppm.

#### **B<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub> (57).**

30.0 mg (35.4 μmol) B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>IDep<sub>2</sub> (**15**) wurden in 2 ml Benzol gelöst und 0.045 ml (1.6 M, 72.0 μmol) einer Butyllithium-Lösung in Hexan zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 Stunden auf 60 °C

erhitzt. Nach der Reaktion wurde der entstehende, weiße Feststoff abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -18.2$  (s) ppm.

### **$\text{B}_2\text{SIDip}_2\text{Bu}_2$ (58).**

35.0 mg (36.4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{B}_2\text{Br}_2\text{SIDip}_2$  (**10**) und 0.046 ml (1.6 M, 73.6  $\mu\text{mol}$ ) einer BuLi-Hexan-Lösung wurden in Benzol vermischt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das entstehende Lithiumbromid abgetrennt und das Filtrat im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -18.4$  (s) ppm.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, Walter de Gruyter, S, Berlin, **2007**.
- [2] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 5. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] IFA: *Sicherheitsdatenblatt für Acetylen der GESTIS-Stoffdatenbank, aufgerufen am 14.12.2016*.
- [4] H. Klusik, A. Berndt, S. Huenig, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903.
- [5] a) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368; b) W. J. Grigsby, P. P. Power, *Chem. Commun.* **1996**, 2235.
- [6] E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.
- [7] A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715.
- [8] H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1931.
- [9] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3402.
- [10] L. B. Knight, K. Kerr, P. K. Miller, C. A. Arrington, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16842.
- [11] B. M. Gimarc, *Molecular structure and bonding: the qualitative molecular orbital approach*, Academic Press, London, **1979**.
- [12] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.
- [13] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981.
- [14] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931.
- [15] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, A. K. Phukan, F. Pinzner, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3241; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359; c) H. Braunschweig, I. Krummenacher, C. Lichtenberg, J. D. Mattock, M. Schäfer, U. Schmidt, C. Schneider, T. Steffenhagen, S. Ullrich, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 889
- [16] H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 115.
- [17] M. F. Zhou, N. Tsumori, Z. H. Li, K. N. Fan, L. Andrews, Q. A. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12936.
- [18] S.-D. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2573.
- [19] a) A. Papakondylis, E. Miliordos, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4335; b) L. C. Ducati, N. Takagi, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11693; c) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517; d) M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168.

- [20] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, 336, 1420.
- [21] H. Nöth, H. Pommerening, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 398.
- [22] F. A. Perras, W. C. Ewing, T. Dellermann, J. Bohnke, S. Ullrich, T. Schafer, H. Braunschweig, D. L. Bryce, *Chemical Science* **2015**, 6, 3378.
- [23] M. E. Kooi, L. Ulivi, J. A. Schouten, *Int. J. Thermophys.* **1999**, 20, 867.
- [24] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1558.
- [25] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [26] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nature Chemistry* **2013**, 5, 1025.
- [27] W. C. Ewing, *persönliche Mitteilung*.
- [28] a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877; b) R. J. Enemærke, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Chem. Commun.* **1999**, 343.
- [29] H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10271.
- [30] T. Dellermann, *Masterarbeit* **2013**, Universität Würzburg.
- [31] J. Mies, *Dissertation* **2013**, Universität Würzburg.
- [32] R. Bertermann, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, I. Fischer, T. Kramer, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13090.
- [33] J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9082.
- [34] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407.
- [35] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [36] R. A. Kelly Iii, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27, 202.
- [37] G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9907.
- [38] O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2939.
- [39] A. Liske, K. Verlinden, H. Buhl, K. Schaper, C. Ganter, *Organometallics* **2013**, 32, 5269.
- [40] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 5880.
- [41] a) D. Martin, Y. Canac, V. Lavallo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5023; b) K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 2416; c) S. V. C.

- Vummaleti, D. J. Nelson, A. Poater, A. Gomez-Suarez, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1895.
- [42] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075.
- [43] a) J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, *2003*, 2661; b) A. Flahaut, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5754.
- [44] A. J. Arduengo III., R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [45] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H. C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766.
- [46] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801.
- [47] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689.
- [48] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169.
- [49] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 799.
- [50] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 4. Auflage*, Springer-Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [51] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts, 3rd edition*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2004**.
- [52] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215.
- [53] J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469.
- [54] a) W. Siebert, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, p. 898, **1982**; b) D. Männig, C. K. Narula, H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3748.
- [55] M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557.
- [56] M. Bollmark, J. Stawinski, *Chem. Commun.* **2001**, 771.
- [57] H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606.
- [58] H. Poleschner, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6461.
- [59] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie, 4. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **2012**.
- [60] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of boron compounds, Vol. 14*, Springer Science & Business Media, Berlin, **2012**.
- [61] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [62] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405.

- [63] a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [64] A. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [65] R. Anulewicz-Ostrowska, T. Kliś, D. Krajewski, B. Lewandowski, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7329.
- [66] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [67] a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133; b) T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819.
- [68] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423.
- [69] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.
- [70] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362.
- [71] P. Bissinger, A. Steffen, A. Vargas, R. D. Dewhurst, A. Damme, H. Braunschweig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4362.
- [72] H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, B. Hupp, T. Kramer, J. D. Mattock, J. Mies, A. K. Phukan, A. Steffen, A. Vargas, *J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, *eingereicht*.
- [73] K. Jouvin, J. Heimbürger, G. Evano, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 756.
- [74] *Unter dem Anregungsspektrum versteht man ein „strahlendes Absorptionsspektren“, d. h. alle angeregten Banden führen zur Population strahlender Zustände. Unterscheiden sich demnach Absorptions- und Anregungsspektrum, so bedeutet das, dass die Absorption an diesen Punkten nicht zu einer strahlenden Emission führt.*
- [75] M. Kasha, *Disc. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [76] H. Braunschweig, C. Hörl, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10983.
- [77] J. Clayden, W. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Organic Chemistry, 1. Auflage*, Oxford University Press, **2001**.
- [78] H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Heid, F. Hupp, S. S. Sen, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 425.
- [79] B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nature Communications* **2016**, *7*.
- [80] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795.
- [81] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112.
- [82] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230.
- [83] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [84] D. Tsiplakides, D. Archonta, C. Vayenas, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 469.



- [85] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245.



## VII Anhang

### 1. Substanzverzeichnis

- I**  $B_2neop_2^-$   
**II**  $[B_2Mes_2Ph]K$   
**III**  $[B_2(OMe)_2Mes_2]Li(OEt)_2$   
**IV**  $[B_2Ph_2Mes_2]Li_2(OEt)_2$   
**V**  $[B_2(NMe)_2R_2]Li_2$   
**VI**  $IDipBBr_3$   
**VII**  $B_2H_4IDip_2$   
**VIII**  $B_2H_2IDip_2$   
**IX**  $TripBBr_2$   
**X**  $[TripB]^{\ddagger}$   
**XI** "Trip"BH  
**XII**  $B_2(Dur)_2(IME)_2$   
**XIII**  $B_2(Mes)_2(IME)_2$   
**XIV**  $B_2(Thienyl)_2IME_2$   
**XV**  $B_2(TMSThienyl)_2IME_2$   
**XVI**  $B_2(Furanyl)_2IME_2$   
**XVII**  $B_2(iPr)_2(iPr)_2$   
**XVIII**  $FcB_2(iPr)_2$   
**XIX**  $[(PEt_3)_2BrPt(B_2Dur_2Br)]$   
**XX**  $[(PEt_3)_2Pt(B_2Dur_2)]$   
**XXI**  $B_2Br_4$   
**XXII**  $B_2Br_4IDip_2$   
**XXIII**  $B_2IDip_2$   
**XXIV**  $B_2Br_2IDip_2$   
**XXV**  $B_2IDip_2CO$   
**XXVI**  $B_2IDip_2CO_4$   
**XXVII**  $B_2IDip_2(CuCl)_3$   
**XXVIII**  $B_2IDip_2(CuCCTMS)_2$   
**XXIX**  $B_2Br_4IMes_2$   
**XXX**  $B_2Br_4IDep_2$   
**XXXI**  $B_2IMes_2$   
**XXXII**  $B_2IDep_2$   
**XXXIII**  $B_2Br_4CAAC_2$   
**XXXIV**  $B_2CAAC_2$   
**XXXV**  $B_2CAAC_2(CO)_2$   
**XXXVI**  $[Cp^*(CO)_2Fe=B=Cr(CO)_5]$   
**XXXVII**  $[Cp^*(CO)Fe-B(B_2IDip_2)]$   
**XXXVIII**  $B_2CAAC_2H_2$   
**XXXIX**  $B_2CAAC_2(CNMe)_2$   
**XL**  $B_2CAAC_2(CNtBu)_2$   
**XLI**  $B_2CAAC_2(CN)_2$   
**XLII**  $B_2(TMSThienyl)_2IME_2S_3$   
**XLIII**  $B_2(Dur)_2(IME)_2CuCl$   
**XLIV**  $B_2(Dur)_2(IME)_2AgCl$   
**XLV**  $B_2(TMSThienyl)_2IME_2Se$   
**XLVI**  $B_2(TMSThienyl)_2IME_2Te$   
**XLVII**  $B_2(TMSThienyl)IME_2(9-BBN)$   
**XLVIII**  $B_2(Furanyl)_2IME_2HBCat$   
**XLIX**  $B_2(Thienyl)_2IME_2HBCat$   
**L**  $[B_2(Dur)_2IME_2][BAr^F_4]$   
**LI**  $C_{20}H_{21}B_2Cl_2N_4$   
**LII**  $C_{20}H_{21}B_2N_4$

- |  |  |
|--|--|
| <b>1</b> SIDip   | <b>36</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>                                  |
| <b>2</b> SIDep   | <b>37</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> TePh][TePh]  |
| <b>3</b> SIMes   | <b>38</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> TeFp][TeFp]  |
| <b>4</b> SI(DipMes)  | <b>39</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> TeTol][TeTol]  |
| <b>5</b> I(Dip <sup>i</sup> Pr)  | <b>40</b> [B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> TePh][TePh]   |
| <b>6</b> IDip <sup>Cl</sup>  | <b>41</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>                                  |
| <b>a</b> jeweilige Addukte   | <b>42</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> <sup>i</sup> PrSH   |
| <b>7</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub>                                   | <b>43</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> <sup>i</sup> PrSH  |
| <b>8</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub>                                   | <b>44</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Li][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ]                             |
| <b>9</b> B <sub>2</sub> SI(DipMes) <sub>2</sub>                              | <b>45</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Na][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ]                             |
| <b>10</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub>                  | <b>46</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>  |
| <b>11</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> SIMes <sub>2</sub>                  | <b>47</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>  |
| <b>12</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I(Dip <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> | <b>48</b> [B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> |
| <b>13</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> IDip <sup>Cl</sup> <sub>2</sub>     | <b>49</b> [B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ][BAr <sup>Cl</sup> <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> |
| <b>14</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> IMes <sub>2</sub>                   | <b>50</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> (CuCCPh) <sub>2</sub> ]  |
| <b>15</b> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> IDep <sub>2</sub>                   | <b>51</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> (CuCCPh <sup>tBu</sup> ) <sub>2</sub> ]                          |
| <b>16</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>                | <b>52</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> (CuCl) <sub>2</sub> ]  |
| <b>17</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>                | <b>53</b> [B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> ][BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ]                |
| <b>18</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>                | <b>54</b> [B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> IDep <sub>2</sub> ][BAr <sup>F</sup> <sub>4</sub> ]                |
| <b>19</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>                | <b>55</b> B <sub>2</sub> SIMes <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub>  |
| <b>20</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> CO                                | <b>56</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub>   |
| <b>21</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                   | <b>57</b> B <sub>2</sub> IDep <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub>   |
| <b>22</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> MeNC                             | <b>58</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub>  |
| <b>23</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> tBuNC_1                          |  |
| <b>24</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> tBuNC_2                          |  |
| <b>25</b> [B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> H][BPh <sub>4</sub> ]            |  |
| <b>26</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                    |  |
| <b>27</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>                   |  |
| <b>28</b> BIDipSe <sub>2</sub> Na(thf)                                       |  |
| <b>29</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>                  |  |
| <b>30</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>                  |  |
| <b>31</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>                  |  |
| <b>32</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>    |  |
| <b>33</b> B <sub>2</sub> IDip <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>   |  |
| <b>34</b> B <sub>2</sub> SIDip <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>  |  |
| <b>35</b> B <sub>2</sub> SIDep <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>   |  |

## 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse

**Tabelle 10** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **7**, **8** und **9**.

Verbindung	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>76</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
M (g/mol)	802.80	690.60	718.65
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	122(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> 21/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
<i>a</i> (Å)	12.578(3)	11.369(2)	19.783(13)
<i>b</i> (Å)	27.296(8)	14.935(3)	11.805(10)
<i>c</i> (Å)	14.528(3)	24.289(5)	21.269(13)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91.276(10)	95.888(10)	113.95(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4987(2)	4102.1(14)	4539(6)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.069	1.118	1.052
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.061	0.064	0.060
<i>F</i> (000)	1752	1496	1560
Beugungsbereich	1.492 to 26.803°	1.603 to 26.861°	2.253 to 26.371°
Gemessene Reflexe	71262	42491	16611
Unabhängige Reflexe	10636	8760	4641
Minimale/maximale Transmission	0.6156/0.7454	0.6759/0.7454	0.5220/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	10636 / 673 / 288	8760 / 477 / 0	4641 / 251 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.034	1.034	1.035
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0504, wR <sup>2</sup> = 0.1117	R <sub>1</sub> = 0.0686, wR <sup>2</sup> = 0.1625	R <sub>1</sub> = 0.0546, wR <sup>2</sup> = 0.1326
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0779, wR <sup>2</sup> = 0.1246	R <sub>1</sub> = 0.1161, wR <sup>2</sup> = 0.1883	R <sub>1</sub> = 0.0859, wR <sup>2</sup> = 0.1489
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.297 / -0.266	0.649 / -0.403	0.183 / -0.201

Tabelle 11 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **10**, **11** und **12**.

Verbindung	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Empirische Formel	$C_{54}H_{76}B_2Br_2N_4$	$C_{42}H_{52}B_2Br_2N_4$	$C_{18}H_{26}BBrN_2$
M (g/mol)	962.62	794.31	361.13
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	103(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P21/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	20.897(6)	18.346(8)	13.2336(16)
$b$ (Å)	12.066(4)	12.182(5)	11.2943(13)
$c$ (Å)	20.714(5)	21.030(9)	15.2150(17)
$\alpha$ (°)	90	90	90.00
$\beta$ (°)	99.613(8)	105.949(12)	107.636(4)
$\gamma$ (°)	90	90	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5150(3)	4519(3)	2167.2(4)
Z	4	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.242	1.167	1.107
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.613	1.824	1.895
$F(000)$	2032	1648	752
Beugungsbereich	0.988 to 26.786°	2.014 to 26.897°	1.79 to 26.76°
Gemessene Reflexe	78976	27654	19718
Unabhängige Reflexe	10982	4833	4602
Minimale/maximale Transmission	0.6317/0.7454	0.5205/0.7454	0.6058/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	10982 / 575 / 0	4833 / 233 / 0	4602 / 206 / 0
GOF von $F^2$	1.022	1.047	1.049
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0372$ , $wR^2 = 0.0827$	$R_1 = 0.0953$ , $wR^2 = 0.2475$	$R_1 = 0.0257$ , $wR^2 = 0.0623$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0539$ , $wR^2 = 0.0891$	$R_1 = 0.1011$ , $wR^2 = 0.2517$	$R_1 = 0.0319$ , $wR^2 = 0.0639$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.694 / -0.690	1.379 / -3.167	0.334 / -0.221

**Tabelle 12** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **13**, **14** und **15**.

Verbindung	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Empirische Formel	$C_{54}H_{68}B_2Br_2Cl_4N_4$	$C_{48}H_{54}B_2Br_2N_4$	$C_{53}H_{64}B_2Br_2N_4$
M (g/mol)	1096.36	868.39	938.52
Temperatur (K)	103(2)	103(2)	103(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/c$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	19.026(3)	18.234(9)	10.931(2)
$b$ (Å)	16.955(3)	12.214(7)	15.905(3)
$c$ (Å)	12.080(2)	20.532(12)	27.415(5)
$\alpha$ (°)	90	90	90.00
$\beta$ (°)	125.500(12)	104.11(2)	94.161(6)
$\gamma$ (°)	90	90	90.00
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3172.5(10)	4435(4)	4754.0(14)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.148	1.301	1.311
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.479	1.865	1.745
$F(000)$	1136	1800	1960
Beugungsbereich	1.781 to 26.753°	2.026 to 26.858°	1.49 to 26.85°
Gemessene Reflexe	16294	35272	46173
Unabhängige Reflexe	3499	4746	10087
Minimale/maximale Transmission	0.6316/0.7454	0.6510/0.7454	0.5390/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	3499 / 159 / 0	4746 / 259 / 18	10087 / 637 / 234
GOF von $F^2$	1.080	1.081	1.016
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0339$ , $wR^2 = 0.0974$	$R_1 = 0.0374$ , $wR^2 = 0.0887$	$R_1 = 0.0648$ , $wR^2 = 0.1182$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0374$ , $wR^2 = 0.0993$	$R_1 = 0.0447$ , $wR^2 = 0.0918$	$R_1 = 0.1244$ , $wR^2 = 0.1376$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.882 / -0.332	1.136 / -0.438	1.290 / -0.824

Tabelle 13 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen 17, 18 und 19.

Verbindung	17	18	19
Empirische Formel	$C_{76}H_{94}B_2N_4O_4$	$C_{48}H_{60}B_2N_4O_2$	$C_{56}H_{66}B_2N_4O_4$
M (g/mol)	1149.17	746.62	880.74
Temperatur (K)	100(2)	103(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K\alpha$ 0.71073	Mo $K\alpha$ 0.71073	Mo $K\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	13.308(5)	10.587(6)	15.093(11)
$b$ (Å)	14.591(6)	18.315(11)	15.710(12)
$c$ (Å)	17.110(7)	21.552(14)	20.510(15)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91.981(7)	93.773(16)	90.42(3)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3320(2)	4170(4)	4863(6)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.149	1.189	1.203
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.070	0.072	0.075
$F(000)$	1240	1608	1888
Beugungsbereich	1.531 to 26.825°	1.894 to 26.791°	1.669 to 26.677°
Gemessene Reflexe	60178	19858	40836
Unabhängige Reflexe	7087	4461	10003
Minimale/maximale Transmission	0.6296/0.7454	0.6252/0.7454	0.6759/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	7087 / 396 / 0	4461 / 297 / 84	10003 / 658 / 330
GOF von $F^2$	1.024	1.018	1.051
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0443$ , $wR^2 = 0.1046$	$R_1 = 0.0555$ , $wR^2 = 0.1248$	$R_1 = 0.0793$ , $wR^2 = 0.2122$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0608$ , $wR^2 = 0.1138$	$R_1 = 0.1057$ , $wR^2 = 0.1428$	$R_1 = 0.1238$ , $wR^2 = 0.2362$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.325 / -0.211	0.256 / -0.243	0.382 / -0.334



**Tabelle 14** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **20**, **21** und **22**.

Verbindung	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
Empirische Formel	C <sub>62</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>46</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>63</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>
M (g/mol)	918.92	692.61	731.65
Temperatur (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	19.366(2)	8.736(3)	12.134(4)
$b$ (Å)	12.6138(13)	10.681(6)	16.578(6)
$c$ (Å)	23.157(2)	12.488(7)	21.117(8)
$\alpha$ (°)	90	107.00(3)	90.395(11)
$\beta$ (°)	106.184(4)	105.30(2)	94.340(7)
$\gamma$ (°)	90	106.610(14)	98.314(13)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5432.7(10)	988.1(9)	4191(3)
Z	4	1	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.123	1.164	1.160
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.065	0.067	0.067
$F(000)$	1992	376	1584
Beugungsbereich	1.831 to 26.369°	1.843 to 26.104°	1.242 to 26.372°
Gemessene Reflexe	52764	15285	16530
Unabhängige Reflexe	11090	3927	16530
Minimale/maximale Transmission	0.5761/0.7454	0.5189/0.7453	0.510840/0.745374
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	11090 / 678 / 6	3927 / 243 / 0	16530 / 1057 / 132
GOF von $F^2$	0.995	1.029	1.040
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sup>2</sup> = 0.1149	R <sub>1</sub> = 0.0578, wR <sup>2</sup> = 0.1103	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sup>2</sup> = 0.1131
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1714, wR <sup>2</sup> = 0.1497	R <sub>1</sub> = 0.0964, wR <sup>2</sup> = 0.1230	R <sub>1</sub> = 0.0963, wR <sup>2</sup> = 0.1274
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.217 / -0.267	0.295 / -0.266	0.314 / -0.247

Tabelle 15 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **23**, **24** und **25**.

Verbindung	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
Empirische Formel	C <sub>51</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>69</sub> B <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>89</sub> H <sub>116</sub> B <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
M (g/mol)	773.73	773.73	1306.28
Temperatur (K)	100(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P21/n
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	21.955(12)	12.026(5)	12.519(4)
<i>b</i> (Å)	19.487(11)	12.993(6)	29.388(8)
<i>c</i> (Å)	21.465(12)	14.878(6)	21.035(8)
$\alpha$ (°)	90	82.903(13)	90
$\beta$ (°)	94.03(2)	74.349(15)	96.951(17)
$\gamma$ (°)	90	86.817(14)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	9161(9)	2220.8(16)	7682(4)
Z	8	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.122	1.157	1.129
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.065	0.067	0.066
<i>F</i> (000)	3360	840	2836
Beugungsbereich	2.296 to 26.058°	1.430 to 26.372°	1.386 to 26.190°
Gemessene Reflexe	40184	59218	46593
Unabhängige Reflexe	8981	9076	15238
Minimale/maximale Transmission	0.6055/0.7453	0.6749/0.7454	0.6624/0.7453
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	8981 / 637 / 330	9076 / 538 / 0	15238 / 889 / 10
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.096	1.008	1.033
Finale R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0769, wR <sup>2</sup> = 0.1783	R <sub>1</sub> = 0.0402, wR <sup>2</sup> = 0.0978	R <sub>1</sub> = 0.0878, wR <sup>2</sup> = 0.2413
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1412, wR <sup>2</sup> = 0.2070	R <sub>1</sub> = 0.0516, wR <sup>2</sup> = 0.1061	R <sub>1</sub> = 0.1969, wR <sup>2</sup> = 0.3074
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.323 / -0.298	0.258 / -0.185	0.508 / -0.608

**Tabelle 16** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **26**, **27** und **28**.

Verbindung	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>72</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>5</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>88</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
M (g/mol)	959.07	1193.58	1304.80
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073	MoK $\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Rhombohedral	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>R</i> -3	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	30.3905(7)	29.3169(17)	12.785(6)
<i>b</i> (Å)	30.3905(7)	12.3455(7)	14.646(6)
<i>c</i> (Å)	30.3905(7)	19.5624(12)	18.076(11)
$\alpha$ (°)	118.66	90.00	90
$\beta$ (°)	118.66	90.009(2)	97.79(2)
$\gamma$ (°)	118.66	90.00	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	8395.4(6)	7080.3(7)	3354(3)
Z	6	4	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.138	1.120	1.292
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.244	2.616	2.242
<i>F</i> (000)	3084	2416	1344
Beugungsbereich	0.779 to 26.020°	1.39 to 26.02°	2.306 to 26.020°
Gemessene Reflexe	56635	23011	28793
Unabhängige Reflexe	11032	6972	6601
Minimale/maximale Transmission	0.6624/0.7454	0.6513/0.7454	0.6217/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	11032 / 595 / 144	6972 / 302 / 0	6601 / 388 / 285
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.039	1.005	1.052
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0614, wR <sup>2</sup> = 0.1459	R <sub>1</sub> = 0.0355, wR <sup>2</sup> = 0.0783	R <sub>1</sub> = 0.0531, wR <sup>2</sup> = 0.1265
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0846, wR <sup>2</sup> = 0.1564	R <sub>1</sub> = 0.0532, wR <sup>2</sup> = 0.0822	R <sub>1</sub> = 0.0831, wR <sup>2</sup> = 0.1411
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.806 / -0.418	0.841 / -0.567	1.345 / -0.881

Tabelle 17 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **30**, **32** und **33**.

Verbindung	<b>30</b>	<b>32</b>	<b>33</b>
Empirische Formel	C <sub>96</sub> H <sub>128</sub> B <sub>4</sub> N <sub>8</sub> OSe <sub>12</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>66</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
M (g/mol)	2400.82	1017.09	1110.89
Temperatur (K)	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	24.909(10)	22.2980(16)	22.4904(11)
<i>b</i> (Å)	15.010(7)	24.4556(17)	24.4964(13)
<i>c</i> (Å)	26.840(10)	42.972(3)	43.042(2)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	102.012(8)	91.133(2)	91.335(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	9815(7)	23428(3)	23707(2)
<i>Z</i>	4	16	16
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.625	1.153	1.245
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	4.512	0.134	1.291
<i>F</i> (000)	4784	8768	9344
Beugungsbereich	1.551 to 26.372°	1.021 to 26.771°	1.325 to 26.770°
Gemessene Reflexe	161446	245446	253867
Unabhängige Reflexe	20084	50020	50417
Minimale/maximale Transmission	0.4533/0.6466	0.6405/0.7454	0.6236/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Daten / Parameter / Einschränkungen	20084 / 1121 / 12	50020 / 2730 / 0	50417 / 2729 / 0
GOF von <i>F</i> <sup>2</sup>	1.082	0.987	1.033
Finale R-Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0577, wR <sup>2</sup> = 0.1493	R <sub>1</sub> = 0.0676, wR <sup>2</sup> = 0.1528	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sup>2</sup> = 0.0841
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0844, wR <sup>2</sup> = 0.1631	R <sub>1</sub> = 0.1536, wR <sup>2</sup> = 0.1966	R <sub>1</sub> = 0.0836, wR <sup>2</sup> = 0.0930
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	3.638 / -1.417	0.668 / -0.526	0.903 / -0.486

**Tabelle 18** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **34**, **37** und **38**.

Verbindung	<b>34</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
Empirische Formel	$C_{66}H_{86}B_2N_4Se_2$	$C_{70}H_{90}B_2N_4OTe_2$	$C_{72}H_{86}B_2F_2N_4Te_2$
M (g/mol)	1114.92	1280.27	1322.26
Temperatur (K)	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	22.702(9)	16.197(5)	16.287(4)
$b$ (Å)	24.229(9)	12.4756(19)	12.612(4)
$c$ (Å)	42.935(14)	31.928(6)	31.683(8)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	91.056(11)	90.026(9)	90.686(13)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	23612(15)	6452(3)	6508(3)
Z	16	4	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.255	1.318	1.350
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	1.296	0.949	0.946
F(000)	9408	2640	2712
Beugungsbereich	1.229 to 26.846°	2.515 to 26.759°	1.250 to 26.795°
Gemessene Reflexe	373825	53969	88588
Unabhängige Reflexe	50501	13714	13821
Minimale/maximale Transmission	0.5900/0.7454	0.6994/0.7454	0.6501/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	50501 / 2812 / 482	13714 / 728 / 30	13821 / 785 / 78
GOF von $F^2$	1.047	1.042	1.185
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0395$ , $wR^2 = 0.0776$	$R_1 = 0.0462$ , $wR^2 = 0.0965$	$R_1 = 0.0749$ , $wR^2 = 0.1618$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0585$ , $wR^2 = 0.0838$	$R_1 = 0.0700$ , $wR^2 = 0.1064$	$R_1 = 0.0994$ , $wR^2 = 0.1705$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.014 / -0.746	1.757 / -2.289	1.476 / -1.607

Tabelle 19 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **39**, **42** und **43**.

Verbindung	<b>39</b>	<b>42</b>	<b>43</b>
Empirische Formel	$C_{145}H_{180}B_4N_8Te_4$	$C_{114}H_{159}B_4N_8S_2$	$C_{49}H_{68}B_2N_4S$
M (g/mol)	2588.60	1748.84	766.75
Temperatur (K)	296(2)	103(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	15.976(8)	20.161(7)	12.791(4)
$b$ (Å)	20.545(9)	12.794(5)	18.258(5)
$c$ (Å)	20.890(9)	22.447(9)	19.351(7)
$\alpha$ (°)	83.577(15)	90	90
$\beta$ (°)	86.416(12)	115.969(8)	100.283(13)
$\gamma$ (°)	78.217(12)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	6665(5)	5205(3)	4447(2)
Z	2	2	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.290	1.116	1.145
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.918	0.102	0.111
F(000)	2668	1902	1664
Beugungsbereich	1.303 to 27.004°	1.809 to 26.800°	2.231 to 26.372°
Gemessene Reflexe	117650	75242	86050
Unabhängige Reflexe	28235	11114	9059
Minimale/maximale Transmission	0.6021/0.7454	0.5987/0.7454	0.6369/0.7457
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	28235 / 1816 / 1959	11114 / 628 / 54	9059 / 534 / 0
GOF von $F^2$	0.956	1.021	1.095
Finale R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	$R_1 = 0.0511$ , $wR^2 = 0.1074$	$R_1 = 0.0413$ , $wR^2 = 0.1012$	$R_1 = 0.0651$ , $wR^2 = 0.1653$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1152$ , $wR^2 = 0.1332$	$R_1 = 0.0542$ , $wR^2 = 0.1079$	$R_1 = 0.1094$ , $wR^2 = 0.2011$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	1.515 / -1.779	0.366 / -0.346	0.561 / -0.499

**Tabelle 20** Kristalldaten und  $\rho$ -parameter für Verbindungen **46**, **47** und **48**.

Verbindung	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
Empirische Formel	$C_{54}H_{72}B_2Li_2N_{4,2}(C_{24}H_{12}BCl_8)$	$C_{102}H_{96}B_4Cl_{16}N_4Na_2$	$C_{102}H_{100}B_4Cl_{16}N_4Na_2$
M (g/mol)	2002.15	2034.25	2038.27
Temperatur (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Abmessung der Einheitszelle			
<i>a</i> (Å)	12.7921(8)	12.7963(9)	25.955(4)
<i>b</i> (Å)	13.2593(9)	13.2942(10)	14.115(3)
<i>c</i> (Å)	14.9688(10)	15.0131(10)	27.495(8)
$\alpha$ (°)	73.206(2)	73.375(3)	90
$\beta$ (°)	86.368(2)	86.505(3)	92.215(12)
$\gamma$ (°)	86.850(2)	86.779(3)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2424.0(3)	2440.7(3)	10065(4)
Z	1	1	4
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.372	1.384	1.345
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.503	0.509	0.494
<i>F</i> (000)	1034	1050	4216
Beugungsbereich	1.42 to 26.77°	1.42 to 26.91°	1.482 to 26.435°
Gemessene Reflexe	19579	85101	69652
Unabhängige Reflexe	10297	10425	10355
Minimale/maximale Transmission	0.6510/0.7454	0.6727/0.7454	0.5925/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	10297 / 589 / 12	10425 / 589 / 0	10355 / 585 / 6
GOF von $F^2$	1.012	1.025	1.028
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0432$ , $wR^2 = 0.0958$	$R_1 = 0.0345$ , $wR^2 = 0.0839$	$R_1 = 0.0363$ , $wR^2 = 0.0934$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0713$ , $wR^2 = 0.1076$	$R_1 = 0.0427$ , $wR^2 = 0.0891$	$R_1 = 0.0469$ , $wR^2 = 0.1020$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.504 / -0.366	1.256 / -0.475	0.427 / -0.375

Tabelle 21 Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **49**, **50** und **51**.

Verbindung	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
Empirische Formel	$C_{100}H_{89}B_4Cl_{16}FN_4Na_2$	$C_{70}H_{82}B_2Cu_2N_4$	$C_{78}H_{98}B_2Cu_2N_4$
M (g/mol)	2022.17	1128.09	1240.30
Temperatur (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K\alpha$ 0.71073	Mo $K\alpha$ 0.71073	Mo $K\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	11.762(3)	40.07(2)	12.457(3)
$b$ (Å)	13.219(4)	12.519(7)	14.336(4)
$c$ (Å)	16.490(6)	24.154(11)	19.789(5)
$\alpha$ (°)	68.960(13)	90	90
$\beta$ (°)	87.602(13)	91.493(18)	97.770(6)
$\gamma$ (°)	88.504(19)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2390.9(12)	12112(10)	3501.5(15)
Z	1	8	2
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.404	1.237	1.176
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.520	0.747	0.652
F(000)	1040	4784	1324
Beugungsbereich	1.324 to 26.372°	1.687 to 26.859°	1.650 to 26.075°
Gemessene Reflexe	56910	115993	6967
Unabhängige Reflexe	9795	12953	6967
Minimale/maximale Transmission	0.6605/0.7454	0.7020/0.7454	0.621679/0.745316
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	9795 / 616 / 108	12953 / 719 / 0	6967 / 810 / 37
GOF von $F^2$	1.006	1.040	1.085
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0422$ , $wR^2 = 0.0805$	$R_1 = 0.0337$ , $wR^2 = 0.0837$	$R_1 = 0.0407$ , $wR^2 = 0.0782$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0767$ , $wR^2 = 0.0917$	$R_1 = 0.0434$ , $wR^2 = 0.0888$	$R_1 = 0.0553$ , $wR^2 = 0.0848$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.383 / -0.375	0.879 / -0.426	0.456 / -0.362



**Tabelle 22** Kristalldaten und -parameter für Verbindungen **52**, **53** und **55**.

Verbindung	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>55</b>
Empirische Formel	$C_{60}H_{78}B_2Cl_2Cu_2N_4$	$C_{86}H_{84}B_3Br_2F_{24}N_4$	$C_{50}H_{70}B_2N_4$
M (g/mol)	1074.86	1821.82	748.72
Temperatur (K)	100(2)	296(2)	296(2)
Strahlung, $\lambda$ (Å)	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073	Mo $K_{\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Abmessung der Einheitszelle			
$a$ (Å)	14.580(7)	12.562(4)	8.863(4)
$b$ (Å)	16.059(9)	14.556(6)	10.434(4)
$c$ (Å)	24.981(13)	25.042(8)	12.513(5)
$\alpha$ (°)	90	100.96(2)	84.209(15)
$\beta$ (°)	93.26(4)	99.462(16)	71.002(10)
$\gamma$ (°)	90	103.633(19)	87.834(7)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5840(5)	4262(3)	1088.5(8)
Z	4	2	1
Berechnete Dichte (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.223	1.420	1.142
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.859	1.050	0.065
$F(000)$	2272	1858	408
Beugungsbereich	2.089 to 26.022°	1.482 to 26.812°	1.729 to 27.023°
Gemessene Reflexe	44138	98593	28989
Unabhängige Reflexe	11457	18204	4669
Minimale/maximale Transmission	0.6085/0.7454	0.6566/0.7454	0.6663/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Parameter / Einschränkungen	11457 / 647 / 0	18204 / 1147 / 216	4669 / 260 / 0
GOF von $F^2$	1.025	1.017	1.020
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0448$ , $wR^2 = 0.0986$	$R_1 = 0.0411$ , $wR^2 = 0.0813$	$R_1 = 0.0523$ , $wR^2 = 0.1204$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0816$ , $wR^2 = 0.1136$	$R_1 = 0.0712$ , $wR^2 = 0.0906$	$R_1 = 0.0756$ , $wR^2 = 0.1322$
Maximale/minimale Restelektronendichte (e·Å <sup>-3</sup> )	0.552 / -0.796	0.458 / -0.549	0.287 / -0.222



## *Danksagung*

Zu allererst gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig** die folgende Dissertationsarbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Danke Holger für dein Vertrauen, die Synthese und Reaktivität von Diborinverbindungen untersuchen zu dürfen und für den wissenschaftlichen Freiraum, den ich bei dieser Forschung hatte. Besonders möchte ich mich für die vielen Diskussionen, dein immerwährendes Interesse für die Chemie der Dreifachbindung und die stets offene Tür bedanken. Vielen Dank auch für die Möglichkeit, die gewonnenen Ergebnisse auf internationalen Tagungen präsentieren zu dürfen, was mir jedes Mal sehr viel Spaß gemacht hat.

Ich bedanke mich außerdem bei **Dr. Jan Mies**, der mir sein Diborin vermacht hat. Vielen Dank Jan dafür und vor allem für die Begeisterung an der Chemie und der Forschung, mit der du mich bereits während meines Masterpraktikums anstecken konntest.

Ein wichtiger Dank geht an meinen Laborkollegen **Kai Hammond** ohne den der Umfang dieser Arbeit weitaus geringer ausgefallen wäre. Danke für die Unterstützung in der Synthese der Carbene, deine Diskussionsbereitschaft auf der Suche nach neuen, geeigneten Edukten und deine Ratschläge bei synthetischen und analytischen Problemen.

Ein großer Dank geht auch an das Labor 204 und meine Laborkollegen, die mich seit Beginn der Masterarbeit begleitet haben: **Dr. Jan Mies, Sascha Stellwag-Konertz, Kai Hammond, Dr. William Ewing, Julian Böhnke, Christian Saalfrank** und **Marcel Müller**. Vielen Dank für die gute und produktive Arbeitsatmosphäre, die grandiose Musikauswahl sowie die kleinen effizienten Päuschen, die immer mit viel Wissenswertem aus dem WWW gefüllt wurden.

Bei den anderen Mitgliedern des „Triple Bond Teams“ **Dr. William Ewing** und **Julian Böhnke** möchte ich mich für die Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit bedanken. Vielen Dank Julian außerdem für deine Unterstützung während der Promotionszeit und für das fleißige Korrekturlesen der entstandenen Arbeit.

Bei meinen Praktikanten **Stefanie Griesbeck, Merlin Heß, Jan Maier** und **Anna Hanft** möchte ich mich für das fleißige Arbeiten im Labor sowie euer Engagement bedanken. Lieber Merlin, da du dich im Laufe deiner Praktika zum Musterpraktikanten entwickelt hast möchte ich mich hier besonders für das Mitwirken an wichtigen Teilaspekten dieser Arbeit bedanken. Neben vielen lustigen Gesprächen und Anekdoten möchte ich dir außerdem für deine Unterstützung und Hilfe bei quantenmechanischen Fragen und Rechnungen danken.

Ein großer Dank beim Anfertigen und Korrekturlesen von Manuskripten und Veröffentlichungen geht an **Dr. William Ewing, Dr. Rian D. Dewhurst** und **Dr. Merle Arrowsmith, Dr. Carsten Kollan** und **Dr. Andreas Steffen**. Vielen Dank für die reibungslose Zusammenarbeit und eure Hilfestellung bei der Interpretation der Ergebnisse.

Für die Anfertigung und Interpretation quantenchemischer Rechnungen möchte ich mich bei **Dr. Alfredo Vargas, Prof. Dr. Oscar Jimenez-Halla, Dr. Ashwini Phukan, Merlin Heß** und **Julian Böhnke** bedanken.

Ein Dank geht zudem an **Dr. Ivo Krummenacher** für die Hilfestellung bei cyclovoltammetrischen Messungen sowie für das Aufnehmen von ESR-Spektren.

Für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie gilt mein Dank **Dr. Thomas Kramer** und **Dr. Krzysztof Radacki**. Vielen Dank für eure Geduld und Hilfe bei X-Ray-Problemen.

Daneben möchte ich mich bei den Angestellten des Institutes für Anorganische und Organische Chemie bedanken: **Dr. Rüdiger Bertermann**, **Marie-Luise Schäfer** und **Dr. Matthias Grüne** (NMR-Spektroskopie), **Liselotte Michels** und **Sabine Timmroth** (Elementaranalyse), **Christoph Mahler** (Massenspektrometrie), **Berthold Fertig** und **Jonathan Landeck** (Glasbläserei), **Wolfgang Obert** (Elektro-Werkstatt), **Manfred Reinhard** (Feinmechanik), **Alois Ruf** (Schreinerei), **Birgit Zepke**, **Sabine Timmroth** und **Cornelia Walter** (Sekretariat und Verwaltung). Vielen Dank für eure Unterstützung und eure Hilfe.

Mein besonderer Dank geht an meine Kooperationspartner **Prof. Dr. David Bryce**, **Philipp Constantinidis** und **Prof. Dr. Ingo Fischer**, **Prof. Dr. Ingo Krossing**, **Benjamin Hupp** und **Dr. Andreas Steffen** und **Prof. Dr. Derek Woollins** für die gute Zusammenarbeit.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Braunschweig sowie bei allen anderen Arbeitskreisen des Institutes für Anorganische Chemie für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere bei **Jo, Jan, Eva, Tom, Fergie, Chrissi, Lisa, Silvi, Ulli, Kai** und **Marius** für die schöne Zeit, die wir zusammen hier verbracht haben und für die Freundschaften die daraus entstanden sind. Megagut euch kennen gelernt zu haben!

Ein Dank geht auch an die „Donnerstag-Mensa-Truppe“ bestehend aus **Marco, Matze, Eva, Sabine, Julian, Jonas, Sven, Anna** (und **Maxi**), die ich bereits im ersten Semester des Studiums kennen lernen durfte. Danke für die grandiosen Jahre, die wir miteinander erlebt haben, die vielen Feiern nach Klausuren, gemütliche „Ratschabende“ und tanzreiche Nächte oder das ein oder andere Feierabendbier.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis Lamberts: **Markus, Nina, Julia, Johannes, Harry**, den **Zs** und **Sepp** danke ich für die beste Bachelorarbeitszeit, die man sich nur wünschen kann. Lieber Sepp, seit meiner Bachelorarbeit hat sich ne mega Freundschaft entwickelt, sodass ich dich heute als meinen allerbesten Freund bezeichnen kann. Ich bin froh, dass das so ist und auch so bleibt ☺

Nicht zu vergessen ist der beste Mitbewohner der Welt: Danke **Stoffl!** Vor allem für dein offenes Ohr, wenn mich etwas bedrückt hat, deine vielen, guten Ratschläge und deine Ordentlichkeit \*hehe\*. Vielen Dank natürlich auch für die photophysikalischen Messungen und das Korrekturlesen dieses Kapitels.

Ihn nicht zu erwähnen wäre fatal: Danke lieber **Hanni**, dass du immer für mich da warst/bist und mich auch manchmal geschimpft hast, wenn ich zu viel arbeiten wollte ☺ Vielen Dank auch für dein gewissenhaftes Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der wichtigste Dank geht natürlich an meine Familie. Liebe **Rebekka, Mama** und **Papa**, danke, dass ihr immer für mich da seid, mich in allen Lebenssituationen unterstützt und ich mich immer auf euch verlassen kann. Danke auch für eure motivierenden Worte in schwierigen Zeiten und für eure immerwährende Unterstützung in allen Lebenssituationen. Ihr seid die Besten!

