

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Department Chemie  
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

# Untersuchungen zur metallfreien Wasserstoffaktivierung und katalytischen Hydrierung mittels frustrierter Lewis-Paare

Felix Schulz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. B. Rieger  
2. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn  
3. Priv.-Doz. Dr. G. Gemmecker

Die Dissertation wurde am 26.11.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 18.01.2013 angenommen.







## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Rieger für sein entgegengebrachtes Vertrauen und die damit verbundene fast grenzenlose Freiheit bei meiner gesamten Forschungstätigkeit unter seiner Obhut - sowohl am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Ulm als auch später am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der TU München. In dieser Zeit konnte ich vieles ausprobieren, wobei das Ein oder Andere dann sogar geklappt hat! In jedem Fall habe ich persönlich bei Allem viel hinzugelernt. Erwähnenswert sind zudem die vielen ausschweifenden Diskussionen, die immer wieder zu neuen Sichtweisen und Denkanstößen geführt haben.

Hierbei geht mein Dank auch an den DAAD (D/05/51658) für die finanzielle Unterstützung mehrerer Forschungsaufenthalte am Laboratory of Inorganic Chemistry der Helsinki University.

Many thanks to Prof. Dr. Markku Leskelä and Prof. Dr. Timo Repo who welcomed me warmly in their group which made this fruitful collaboration possible in the first place. It has always been a great pleasure to have fruitful discussions with you.

Very special thanks to Dr. Victor Sumerin: Our collaboration has not only been extremely productive and efficient, but also lots of fun – and this did not stop at the lab door...

Many thanks to Prof. Dr. Pekka Pyykkö and his co-workers Dr. Cong Wang and Dr. Michiko Atsumi for their insightful theoretical calculations within this research project.

I am grateful to Dr. Sami Heikkinen who realized several of the NMR-experiments and helped with their interpretation.

## Danksagung

---

Zudem möchte ich Herrn PD Dr. Gerd Gemmecker meinen Dank aussprechen, der mich bei der Durchführung meiner NMR-Experimente tatkräftig unterstützt hat und bei dem ich immer Rat gefunden habe.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Björn Pedersen und Dr. Martin Nieger für die Durchführung und Auswertung der Neutronen- und Röntgenstrukturanalysen bedanken.

Dr. Sergei Vagin und Dr. Carsten Troll danke ich für ihre unerschöpfliche Unterstützung in allen Fragen des Laboralltags und immer wieder neuen Ideen zur Realisierung spezialisierter Messverfahren.

Generell möchte ich mich bei allen Makros und auch den Ulmern aus der AC II für die tolle Atmosphäre bedanken, die das Arbeiten durchaus versüßt hat. Speziell hervorheben möchte ich hier nur meine Laborkollegin Dr. Monika Kellner und Dauergast Dr. Paul Heinz, die mir die Zeit an der Universität sehr kurzweilig erscheinen ließen.

Unendlicher Dank gebührt Tina Niegel und Dr. Joachim Dengler für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Es muss schrecklich gewesen sein! Ihr habt was gut bei mir.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meiner Claudi ganz besonderen Dank aussprechen, ohne deren jahrelange bedingungslose Unterstützung diese Arbeit gar nicht denkbar gewesen wäre. Vielen Dank für Euer Durchhaltevermögen!

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1 Wasserstoff – Entdeckung, Verwendung, Zukunft</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturüberblick</b>	<b>3</b>
2.1 Aktivierung von Wasserstoff	3
2.1.1 Gründe für die geringe Reaktivität	3
2.1.2 Bekannte „metallfreie“ Hydrierungen	6
2.1.2.1 Organokatalyse	7
2.1.2.2 Metallfreie Hydrogenase	9
2.1.2.3 Supersäuren	10
2.1.2.4 Zeolithe	15
2.1.2.5 Brønsted-Basen	17
2.1.2.6 Borane	19
2.1.3 H <sub>2</sub> -Aktivierung mit Lewis-Säure / Lewis-Base-Paaren	20
2.1.3.1 Weitere FLPs	23
2.1.3.1.1 Phosphine und <b>BCF</b>	24
2.1.3.1.2 Mechanistische Studien zur H <sub>2</sub> -Aktivierung mit FLPs	25
2.1.3.1.3 Stickstoffhaltige LBs und <b>BCF</b>	28
2.1.3.1.4 Reversible H <sub>2</sub> -Aktivierung mit FLPs	30
2.1.3.1.5 Metallorganische LBs und <b>BCF</b>	31
2.1.3.1.6 Intramolekulare Systeme	32
2.1.3.1.7 FLPs mit anderen LAs als <b>BCF</b>	34
2.1.3.2 Voraussetzungen zur Aktivierung von H <sub>2</sub> mit Lewis-Paaren	35
2.1.4 Verwandte Systeme zur Wasserstoffspaltung	36
2.1.5 Hydrierungen als Anwendungsbeispiel von FLPs	39
2.2 Wasserstoff als Energieträger	49

2.2.1	Ziele der mobilen Wasserstoffspeicherung	50
2.2.2	H <sub>2</sub> -Speicherung am Beispiel von Amin-Boran-Addukten	52
<b>3</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Reaktivitäten neuartiger FLPs	59
4.1.1	<b>BCF</b>	59
4.1.2	Ether in Kombination mit <b>BCF</b>	62
4.1.3	Amine in Kombination mit <b>BCF</b>	63
4.1.4	<b>TMS</b> -geschützte Amine in Kombination mit <b>BCF</b>	70
4.1.5	Intramolekulare Wasserstoffaktivierung	76
4.1.5.1	Synthese eines <i>ansa</i> -Aminoborans	77
4.1.5.2	Reaktivität von <b>49</b> gegenüber Wasserstoff	78
4.1.5.3	Einkristallstrukturanalyse von <b>50</b> mittels Neutronenbeugung	82
4.1.5.4	NMR-Studien zu <b>50</b>	85
4.1.5.5	Bestimmung des intramolekularen H <sup>δ</sup> -H-Abstands in Lösung	91
4.1.6	Aufklärung der Reaktivität von <b>49</b> / <b>50</b> mit Hilfe von D-Isotopenmarkierung	93
4.1.6.1	Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchungen von <b>50-NDDB</b>	94
4.1.6.2	H-D-Austausch in Lösung	98
4.1.6.3	Reaktion zwischen <b>49</b> und HD	100
4.1.7	Weitergehende Analytik von <b>49</b> , <b>50</b> und D-substituierter Analoga	104
4.1.7.1	FT-IR	104
4.1.7.2	HRMS-TOF	108
4.1.7.3	TG-MS	109
4.2	Hydrierungen	113
4.2.1	Stöchiometrische Reduktion	113
4.2.2	Katalytische Reduktionen	113
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>118</b>



---

<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>123</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>128</b>
7.1	Arbeitstechniken	128
7.2	Analysemethoden	128
7.3	Ausgangsverbindungen	130
7.4	Synthese von Edukten	131
7.4.1	1-(2-Brombenzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ( <b>47</b> )	131
7.4.2	<i>N</i> -Trimethylsilyl-2,4,6-trimethylanilin ( <b>38</b> )	132
7.4.3	<i>N</i> -Trimethylsilyldiisopropylamin ( <b>42</b> )	133
7.5	NMR-Spektren von Edukten	134
7.5.1	<b>BCF</b>	134
7.5.2	Diethylether	134
7.5.3	Diphenylether	134
7.5.4	Hexamethyldisiloxan	135
7.5.5	Diphenylamin	135
7.5.6	<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin	135
7.5.7	Diisopropylamin	136
7.5.8	<b>TMP</b>	136
7.5.9	9-Trimethylsilyl-9 <i>H</i> -carbazol ( <b>36</b> )	136
7.5.10	<i>N</i> -Trimethylsilyldiphenylamin ( <b>37</b> )	137
7.5.11	<i>N</i> -Trimethylsilyl- <i>t</i> -butylamin ( <b>40</b> )	137
7.6	Sauerstoffether und Amine in Gegenwart von <b>BCF</b>	137
7.6.1	Diethylether und <b>BCF</b>	137
7.6.2	Diphenylether und <b>BCF</b>	138
7.6.3	Hexamethyldisiloxan und <b>BCF</b>	138
7.6.4	Diphenylamin und <b>BCF</b>	139
7.6.5	<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin und <b>BCF</b>	139
7.6.6	Diisopropylamin und <b>BCF</b>	140
7.6.7	<b>TMP</b> und <b>BCF</b>	141
7.6.8	<b>36</b> und <b>BCF</b>	142

7.6.9	<b>37</b> und <b>BCF</b>	142
7.6.10	<b>40</b> und <b>BCF</b>	143
7.6.11	<b>38</b> und <b>BCF</b>	144
7.6.12	<b>42</b> und <b>BCF</b>	144
7.6.13	1-(2-Bis(perfluorophenyl)boryl)benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin ( <b>49</b> )	145
7.7	Aktivierung von Wasserstoff	146
7.7.1	<i>N</i> -Mesitylaminotris(perfluorophenyl)boran ( <b>39</b> )	146
7.7.2	<i>N</i> - <i>t</i> -Butylaminotris(perfluorophenyl)boran ( <b>41</b> )	147
7.7.3	Diisopropylammoniumtris(perfluorophenyl)hydroborat ( <b>32</b> )	147
7.7.4	Diisopropylammoniumtris(perfluorophenyl)hydroborat ( <b>32</b> )	148
7.7.5	2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumtris(perfluorophenyl)hydroborat ( <b>35</b> )	149
7.7.6	Bis(perfluorophenyl)(2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidinium- 1-yl)methylen)phenyl)hydroborat ( <b>50</b> )	150
7.8	Deuterierungen	151
7.8.1	<b>50-NDDB</b>	151
7.8.2	<b>50-NDHB</b>	152
7.8.3	<b>50-NHDB</b>	153
7.8.4	<b>49</b> und HD	153
7.9	Reduktionen	154
7.9.1	2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumbenzyloxytris(perfluorophenyl)borat ( <b>51</b> ): Stöchiometrische Reduktion von Benzaldehyd mit <b>35</b>	154
7.9.2	Katalytische Reduktion von Iminen und Enaminen	155
7.9.2.1	Katalytische Reduktion von <b>52</b> , <b>54</b> , <b>56</b> und <b>58</b>	155
7.9.2.2	Katalytische Reduktion von <b>60</b> , <b>62</b> , <b>64</b> und <b>66</b>	156
7.10	Kristallstrukturdaten	157
7.10.1	Röntgenbeugung am Einkristall von <b>35</b>	157
7.10.2	Röntgenbeugung am Einkristall von <b>50</b>	159
7.10.3	Neutronenbeugung am Einkristall von <b>50</b>	161
7.11	DHB-Berechnung von <b>50</b> in Lösung	163

<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>164</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>180</b>
	<b>Author's Contribution</b>	<b>181</b>

## Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
Alk	Alkyl
amu	atomare Masseneinheit
Ar	Aryl
BCF	Tris(pentafluorophenyl)boran
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
c	Konzentration
Cy	Cyclohexyl
$\delta$	chemische Verschiebung
D	Debye
$D^0_{298}$	Dissoziationsenergie bei 298.15 K
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DHB	Diwasserstoffbrückenbindung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-D <sub>6</sub>	deutertes Dimethylsulfoxid
DOE	Department of Energy
DRAFT	diffuse Reflexions-Absorptions-Fourier-Transformation
DRIFT	diffuse Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformationsspektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	elektronische Energie
ee	enantiomeric excess
EI	elektronische Ionisierung
ESR	Elektronenspinresonanz
FLP	frustriertes Lewis-Paar

---

FT	Fourier Transformation
G	Gibbs-Energie
Gew.-%	Gewichtsprozent
<i>H</i>	Enthalpie
HBCF	Tris(pentafluorophenyl)hydroborat
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRESI	High Resolution Electrospray Ionisation
<i>i</i>	iso
IR	Infrarot
J	Joule
K	Kelvin
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
LA	Lewis-Säure
LB	Lewis-Base
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Meter, Mili
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mio.	Million
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuklearmagnetresonanz
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PED	potential energy distribution
Ph	Phenyl
$pK_a$	negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
Pr	Propyl
ppm	parts per million

## Abkürzungsverzeichnis

---

RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	Entropie
Smp.	Schmelzpunkt
spt	Septett
t	Tonne
<i>t</i>	tertiär
<i>T</i>	Temperatur
T <sub>1</sub>	Relaxationszeit
T <sub>1</sub> (min)	minimale Relaxationszeit
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin bzw. 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl
TMS	Trimethylsilyl
TMSH	Trimethylsilan
TOF	Time of Flight
Tol-D <sub>8</sub>	deuteriertes Toluol
TS	transition state / Übergangszustand
VT	variable Temperatur
ZPE	Nullpunktsenergie







# 1 Wasserstoff – Entdeckung, Verwendung, Zukunft

An der Entdeckung und Benennung von elementarem Wasserstoff waren vor allem zwei Naturwissenschaftler gegen Ende des Zeitalters der Aufklärung beteiligt: Die ersten Untersuchungen zu einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs wurden 1766 von Cavendish durchgeführt, allerdings sprach er noch von „inflammable air“.<sup>[1, 2]</sup> Erst 17 Jahre später erkannte de Lavoisier bei der Reduktion von Wasserdampf mit glühendem Eisen, dass es sich bei dem entstandenen Gas um ein Element handelte. Da dieses bei der Verbrennung mit Sauerstoff Wasser bildete, gab er ihm den Namen „hydrogène“ (altgriech.: ὕδωρ, *hydōr* = Wasser; γείνομαι, *geinomai* = erzeugen), wovon sich das deutsche Wort Wasserstoff ableitet.<sup>[3-5]</sup>

Den größten Teil der weltweiten Wasserstoffproduktion (2010: mindestens 53 Mio. t)<sup>[6]</sup> verbraucht bis heute die 1913 großtechnisch eingeführte Ammoniakherzeugung nach dem Haber-Bosch-Verfahren; weit mehr als zur Raffination von Rohöl verwendet wird.<sup>[7]</sup> Allerdings dient das leichteste aller Gase auch als Edukt für eine Vielzahl anderer technisch bedeutender Produkte: Es wird in Hydrierungen für die Synthese von Methanol, Cyclohexan, Anilin und anderer Basischemikalien sowie beim Härten von Fetten und Ölen benötigt. Daneben wird es bei Hydroformulierungen zur Funktionalisierung von Olefinen eingesetzt, ist aber auch unersetzlich bei der Darstellung unterschiedlichster enantiomerenreiner Spezialchemikalien und Pharmazeutika mittels asymmetrischer Hydrierung.<sup>[8-13]</sup> Bei all diesen Prozessen spielen Katalysatoren im Hinblick auf Durchführbarkeit, Produktivität und Selektivität eine entscheidende Rolle.

Eine noch bedeutendere Rolle könnte Wasserstoff in Zukunft im Energiesektor spielen: Die Vorkommen an fossilen Brennstoffen, auf denen die industrielle Entwicklung der Gesellschaft der letzten 200 Jahre und somit auch unser heutiger hoher Lebensstandard fußt, sind begrenzt. Des Weiteren tragen deren Verbrennung und die damit verbundene CO<sub>2</sub>-Freisetzung entscheidend zur Klimaerwärmung bei. Aus diesen Gründen erscheint die Entwicklung zur nachhaltigen Nutzung erneuerbarer Energien unausweichlich.

Diese Energiequellen bergen allerdings grundlegende Nachteile in sich: Wasserkraft, Solar- und Windenergie unterliegen natürlichen Schwankungen, sind genau wie Geothermie nicht oder nur bedingt mobil nutzbar und ihre Verfügbarkeit variiert regional sehr stark. Bei der Verwendung von Biomasse hingegen muss immer die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion bei gleichzeitig stetigem Wachstum der Weltbevölkerung bedacht werden. Deshalb ist ein Energieträger zur Speicherung der Energie und zur Versorgung von mobilen Geräten und Maschinen nötig. Wasserstoff erscheint besonders für Automobile als idealer Kandidat hierfür, da er aus den riesigen Wasservorkommen unserer Erde in hoher Reinheit erhalten werden kann und bei dessen Reaktion mit Luftsauerstoff in Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren ausschließlich Wasser entsteht. Damit stellt er einen „sauberen“ Energieträger dar, dessen Produktion und Konsumierung ein geschlossener Kreislauf zu Grunde liegt.<sup>[7, 14-</sup>

<sup>16]</sup> Für die Erforschung und Entwicklung im Bereich Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie stellten allein das U.S. Department of Energy (DOE) und U.S. Department of Transportation Mittel in Höhe von \$ 1.4 Mrd. für die Jahre 2004 – 2009 zur Verfügung.<sup>[17]</sup> Diese enormen finanziellen Anstrengungen verdeutlichen das Potenzial, das in dieser Technik gesehen wird.

## 2 Literaturüberblick

### 2.1 Aktivierung von Wasserstoff

#### 2.1.1 Gründe für die geringe Reaktivität

Die Tatsache, dass Wasserstoff in den Anfängen der luftfreien Chemie als „Schutzgas“ genutzt wurde, verdeutlicht dessen außerordentliche kinetische Stabilität. Die nachfolgend aufgeführten physikalischen Eigenschaften des  $H_2$ -Moleküls sind verantwortlich für seine schlechte Reaktivität:

- die H-H-Bindung ist außerordentlich stark;
- das  $H_2$ -Molekül ist vollkommen unpolar und das kleinste Molekül überhaupt, was es auch zu einer sehr schwachen Säure macht;
- die Form, Ausrichtung und Vorzeichen der Grenzorbitale verbieten die meisten konzertierten Reaktionen mit anderen Nichtmetallen.

Die Energie, die für eine homolytische H-H-Spaltung aufgewendet werden muss, ist eine der höchsten unter den H-X-Bindungen (Tabelle 2.1).<sup>[18]</sup> Dies bedeutet, dass H-X-Bindungen i.A. schwächer sind als die H-H-Bindung und somit nur äußerst selten eine thermodynamische Triebkraft für die Spaltung einer H-H-Bindung existiert.<sup>[19]</sup> All diese Faktoren führen zwar zu einer erschwerten Aktivierung von Wasserstoff, jedoch ist die geringe Reaktivität bei der Betrachtung von  $H_2$  als Energiespeicher eine erwünschte Eigenschaft.

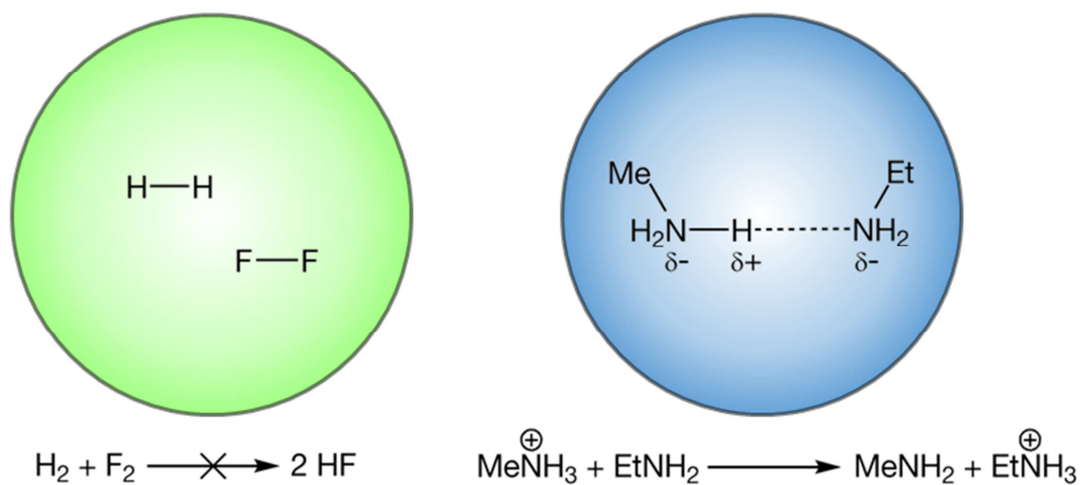
**Tabelle 2.1:** Dissoziationsenergien einiger ausgewählter Bindungen des Typs H-X.<sup>[18]</sup>

H-X	$D_{298}^0$ [kJ/mol]	H-X	$D_{298}^0$ [kJ/mol]
H-F	569.7	H-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	395.8
H-OH	497.1	H-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	392.9
H-NH <sub>2</sub>	450.1	H-SiH <sub>3</sub>	383.7
H-OCH <sub>3</sub>	440.2	H-SH	381.2
H-CH <sub>3</sub>	439.3	H-OCCH <sub>3</sub>	374.0
<b>H-H</b>	<b>435.8</b>	H-OOCCH <sub>3</sub>	370.3
H-Cl	431.4	H-Br	366.2
H-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	420.5	H-NPh <sub>2</sub>	364.8
H-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	402.1	H-PH <sub>2</sub>	351.0
H-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	400.4	H-I	298.3

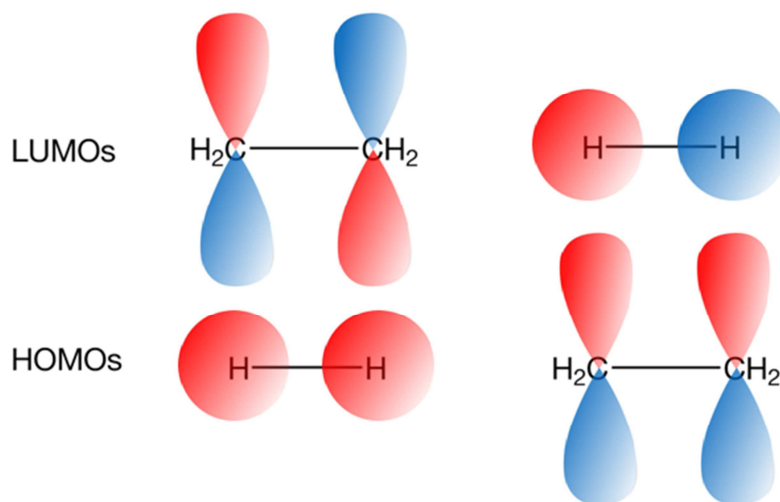
Da das H<sub>2</sub>-Molekül vollkommen unpolar ist, ist es ein sehr schlechter Kandidat für einen nukleophilen oder elektrophilen Angriff. Selbst wenn es bei einer Reaktion eine thermodynamische Triebkraft gibt, wie z.B. bei der Umsetzung von H<sub>2</sub> mit F<sub>2</sub> zu HF, so muss dennoch stets eine hohe Aktivierungsenergie aufgebracht werden (Abbildung 2.1). Mit Zunahme der Polarität der Reaktanden erhöht sich i.A. auch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen. Bei Diwasserstoff kommt erschwerend hinzu, dass es das kleinste aller Moleküle darstellt und somit sehr schlecht polarisierbar ist. Demgegenüber findet bei der Reaktion von MeNH<sub>3</sub><sup>+</sup> mit EtNH<sub>2</sub> auch bei RT ein schneller Protonenaustausch statt, da das partiell positiv geladene H-Atom in MeNH<sub>3</sub><sup>+</sup> mit dem partiell negativ geladenen N-Atom in EtNH<sub>2</sub> wechselwirkt. Solche starken attraktiven intermolekularen Kräfte existieren allerdings in dem System H<sub>2</sub> / F<sub>2</sub> nicht.

Die konzertierte 1,2-Addition von Wasserstoff an Ethylen ist ein anschauliches Beispiel dafür, dass die Symmetrien der Grenzorbitale des H<sub>2</sub>-Moleküls in vielen Fällen für hohe Aktivierungsenergien bei Reaktionen mit Nichtmetallen verantwortlich sind (Abbildung 2.2). Dies folgt direkt aus der Grenzorbitaltheorie, die besagt, dass eine hohe Aktivierungsenergie für Reaktionen erwartet wird, bei denen die Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des einen Reaktanden nicht zur Symmetrie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des anderen

Reaktanden passt und vice versa. Nach theoretischen Berechnungen der 1,2-Addition von Wasserstoff an Ethen über einen konzertierten Mechanismus der  $C_{2v}$ -Symmetrie beträgt die Aktivierungsenergie ca. 465 kJ/mol.<sup>[20]</sup> Dies führt dazu, dass ein Gemisch beider Gase bei Abwesenheit eines geeigneten Katalysators praktisch unendlich lange stabil ist, obwohl eine Reaktion thermodynamisch günstig wäre ( $\Delta H_{355\text{ K}} = -137.4\text{ kJ/mol}$ ).<sup>[19, 21]</sup>



**Abbildung 2.1:** Reaktivität von unpolaren und polaren gebundenen Wasserstoffatomen bei RT.



**Abbildung 2.2:** Form der HOMOs und LUMOs von Wasserstoff und Ethen.

Die Stärke der H-H-Bindung und die fehlende Polarität des H<sub>2</sub>-Moleküls bedingen dessen geringe Acidität. Durch einen Vergleich zu einigen ausgewählten Verbindungen wird deutlich, dass Wasserstoff zu den schwächsten Säuren gehört (Tabelle 2.2). Aus diesem Grund ist auch die heterolytische Spaltung der H-H-Bindung äußerst schwierig.

**Tabelle 2.2:** Säurekonstanten einiger Verbindungen in THF.<sup>[22]</sup>

H-Base	pK <sub>a</sub> <sup>THF</sup> (abgeschätzt)
<b>H-H</b>	<b>49</b>
H-CPh <sub>3</sub>	44
H-OCy	38
H-PPh <sub>2</sub>	35

### 2.1.2 Bekannte „metallfreie“ Hydrierungen

In der heutigen Zeit sind ausschließlich metallbasierte Hydrierkatalysatoren von technischer Bedeutung.<sup>[23-25]</sup> Allerdings wurden in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts einige „metallfreie“ Systeme entdeckt, die zur katalytischen Hydrierung unter Einsatz von elementarem Wasserstoff genutzt werden können:

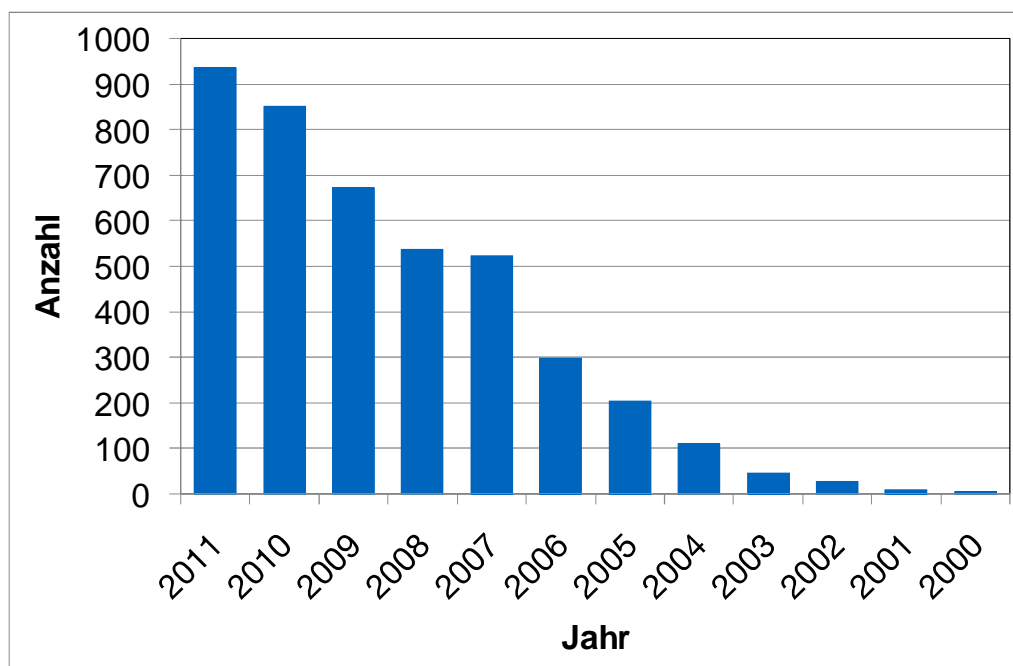
- Hantzsch-Ester dienen in der Organokatalyse lediglich als stöchiometrische Hydrierreagenzien und es werden keine rein organischen Katalysatoren eingesetzt.
- Ein metallfreies Enzym, welches die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Methan katalysiert.
- Verschiedene anorganische Supersäuren, die aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einsatz von H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel katalytisch hydrieren.
- „Metallfreie“ Zeolithe, die ungesättigte Kohlenwasserstoffe katalytisch hydrieren. Auch hier dient H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel.
- Brønsted-Basen, die mit Hilfe von H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel Ketone zu den entsprechenden Alkoholen und Nitrobenzol zu Anilin reduzieren.

- Bortrialkyle und -triaryle, die bei Anwesenheit von  $H_2$  ungesättigte Kohlenstoffverbindungen hydrieren.

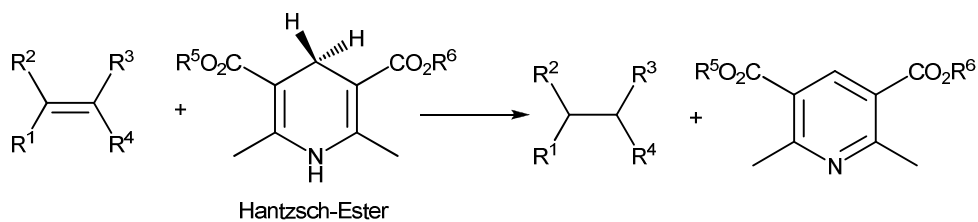
Über diese verschiedenen Arten der „metallfreien“ Wasserstoffaktivierung wird im Folgenden ein Überblick gegeben.

### **2.1.2.1 Organokatalyse**

Es erscheint naheliegend, zuerst das relativ junge Feld der Organokatalyse zu betrachten, da hier die Katalysatoren per Definition organische Moleküle sind und damit metallfrei.<sup>[26]</sup> Die „Entdeckung“ dieser Art von Katalyse wird zwar schon auf das Jahr 1859 datiert und von Liebig zugeschrieben, allerdings wurde deren breite Bedeutung für die synthetische Chemie erst Ende der 1990er erkannt und im Jahr 2000 unter dem Namen Organokatalyse erfolgreich von MacMillan eingeführt.<sup>[27-29]</sup> Seitdem steigerte sich das Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft an diesem Forschungsgebiet stetig, was am explosionsartigen Zuwachs von Veröffentlichungen zu diesem Thema beobachtet werden kann (Abbildung 2.3). Obwohl die Vielfalt organokatalytischer Reaktionen damit schon heute immens groß ist und stetig wächst, werden Hydrierungen in diesem Gebiet jedoch ausschließlich mit Hilfe stöchiometrischer Mengen von Hantzsch-Estern als Wasserstoffquelle durchgeführt und somit nicht katalytisch (Schema 2.1). Auch asymmetrische Hydrierungen mit hoher Enantioselektivität sind bei zusätzlicher Verwendung spezieller Salze mit chiralen Anionen bekannt (Schema 2.2).<sup>[30]</sup> Die Hantzsch-Ester werden dabei stets neu hergestellt und nicht regeneriert.

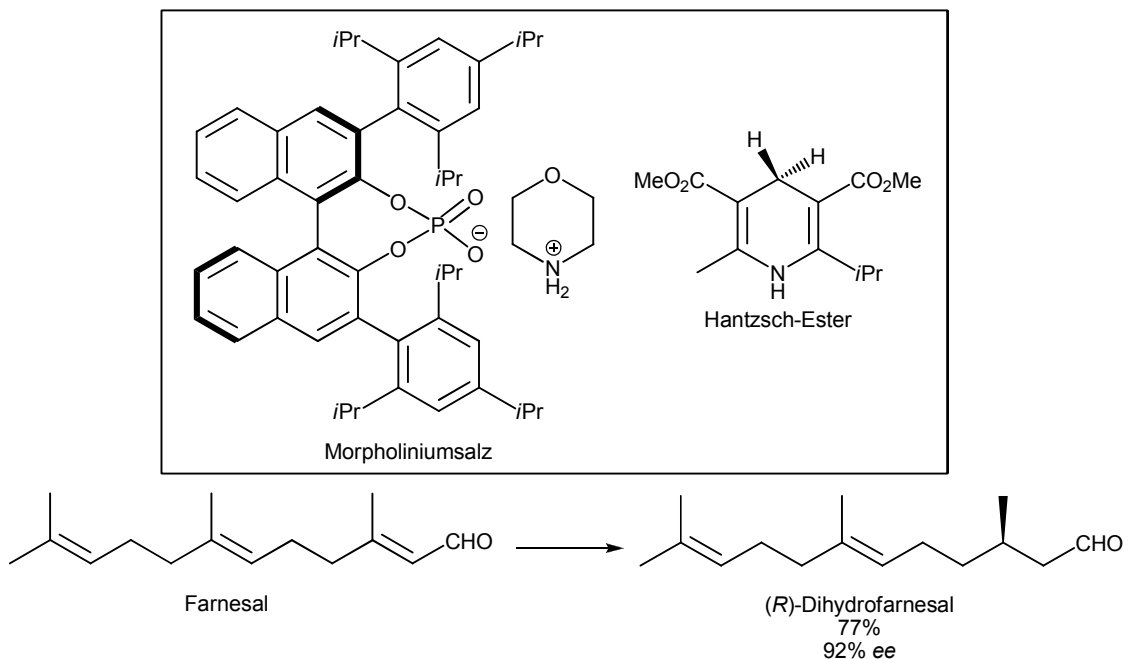


**Abbildung 2.3:** Anzahl der Veröffentlichung nach dem Jahr ihres Erscheinens zum Thema „organocatalysis“ auf Basis einer SciFinder-Recherche.<sup>[31]</sup>



**Schema 2.1:** Stöchiometrische Hydrierung mit Hilfe eines Hantzsch-Esters.





**Schema 2.2:** Asymmetrische Hydrierung mit einem Hantzsch-Ester in Gegenwart eines enantiomerenreinen Morpholiniumsalses mit einem chiralen Phosphatgenion.<sup>[32]</sup>

### 2.1.2.2 Metallfreie Hydrogenase

Im Bereich der Biokatalyse existieren Enzyme, die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff als Substrat oder Produkt katalysieren und unter dem Begriff der Hydrogenasen zusammengefasst werden. Bis 1990 waren ausschließlich Hydrogenasen bekannt, deren katalytisch aktive Zentren Metalle beinhalteten. Diese bestanden meist aus einem redoxaktiven Nickel-Eisen- oder di-Eisen-Zentrum, welches  $\text{H}_2$  bindet und aktiviert, und aus mehreren Eisen-Schwefel-Zentren, die für den Elektronentransfer zum Elektronenakzeptor erforderlich waren.<sup>[33]</sup> Thauer et al. gelang es jedoch, ein Enzym aus methanogenen Archaea aufzureinigen, welches allem Anschein nach ohne Metallzentren die Wasserstoffaufnahme zur Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu Methan aktiviert und somit die gesamte Reaktion katalysiert.<sup>[34]</sup> Daraufhin gab es zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der  $\text{H}_2$ -Aktivierung dieser metallfreien Hydrogenase, worauf in dieser Zusammenfassung allerdings nicht näher eingegangen wird.<sup>[33, 35-38]</sup> Es dauerte bis 2004, als Thauer et al. erkannten, dass dieses Enzym doch ein einzelnes Eisen-Zentrum enthält, das direkt an der Wasserstoffaktivierung beteiligt ist, im Gegensatz zu Hydrogenasen mit Nickel-Eisen-

bzw. di-Eisen-Zentren allerdings nicht redoxaktiv ist.<sup>[39]</sup> Dieses Zentrum konnte mittlerweile aufgrund von NMR-,<sup>[40]</sup> IR-Spektroskopie<sup>[41]</sup> und einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[42]</sup> charakterisiert werden. Eine weitere Besonderheit dieser Hydrogenase ist, dass sie über keine Eisen-Schwefel-Zentren zum Elektronentransfer verfügt. Somit nimmt sie zwar weiterhin eine Sonderstellung innerhalb der Hydrogenasen ein, aber an der Wasserstoffaktivierung ist zweifelsfrei ein Eisenzentrum beteiligt, was bedeutet, dass bis zum heutigen Tag keine metallfreie Hydrogenase bekannt ist.<sup>[43]</sup>

### 2.1.2.3 Supersäuren

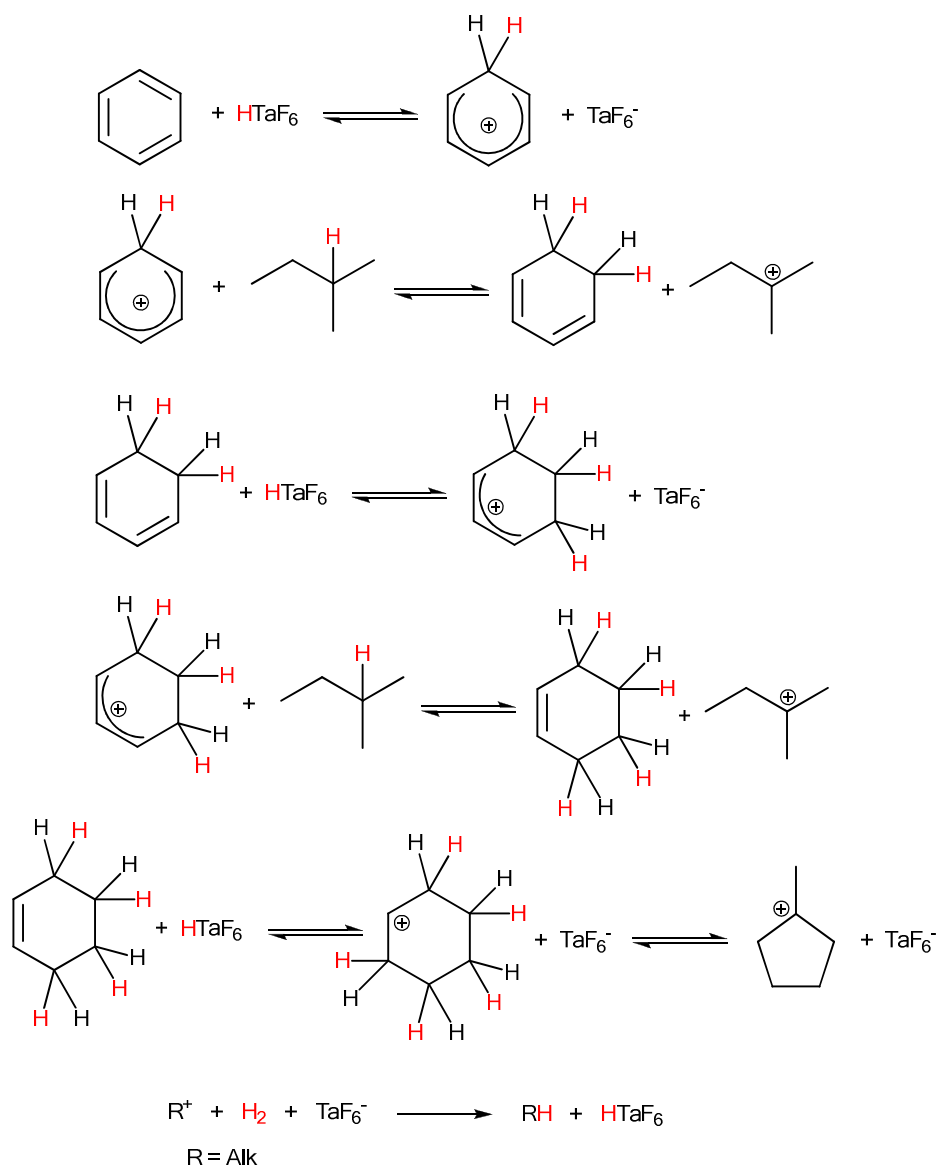
Seit den 60er Jahren ist bekannt, dass anorganische Supersäuren wie z.B. HTaF<sub>6</sub> aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe unter H<sub>2</sub>-Verbrauch katalytisch hydrieren können.<sup>[44, 45]</sup> Diesen ersten Berichten folgten in den 70ern nähere Untersuchungen unterschiedlicher Systeme.<sup>[46-48]</sup> Beim Einsatz aromatischer Substrate wurden dabei folgende Gesetzmäßigkeiten für diese Reaktionen erkannt:

- Die Säure muss stark genug sein, um Aromaten protonieren zu können.
- Sie darf unter den jeweiligen Bedingungen nicht vom anwesenden Wasserstoff reduziert werden und muss thermisch stabil sein.
- Es muss eine Hydridquelle vorhanden sein.

Letztere können entweder Alkylseitenketten mit sekundären oder tertiären H-Atomen in  $\alpha$ -Stellung zum Aromaten oder Alkane mit tertiären H-Atomen sein, die sich allerdings unter den benötigten Reaktionsbedingungen auch durch Isomerisierung von linearen Alkanen bilden.<sup>[44, 47]</sup>

Beispielhaft wird hier der Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Benzol mit HTaF<sub>6</sub> in Gegenwart von *i*-Pentan aufgezeigt (Schema 2.3), bei dem die Supersäure im ersten Schritt den Aromaten protoniert. Im Anschluss daran wird das Carbokation durch einen Hydridübertrag des tertiären Kohlenstoffatoms des *i*-Pentans neutralisiert und es resultiert insgesamt eine 1,2- oder eine 1,4-Hydrierung. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich am teilhydrierten Benzol bis zum Cyclohexylkation, welches im Gleichgewicht mit dem isomeren Methylcyclopentylkation steht. Die bei diesen Vorgängen gebildeten Alkylkationen abstrahieren ein Hydridion vom elementaren

Wasserstoff, so dass die Produkte Cyclohexan und Methylcyclopentan entstehen und gleichzeitig die Katalysatoren *i*-Pentan und HTaF<sub>6</sub> zurückgebildet werden. Je höher der Wasserstoffdruck dabei ist, desto weniger Friedel-Crafts-ähnliche Alkylierungen treten auf, da die Anzahl der Carbeniumionen in Lösung verringert wird. Ist der Druck zu gering ( $\leq 15$  bar), so bricht die Reaktion früh ab, da die gebildeten alkylaromatischen Carbeniumionen unter diesen Bedingungen nicht mehr hydriert werden. Somit nimmt der Anteil an freier Säure ab und die Acidität des Systems reicht nicht mehr aus, um das verbliebene Benzol zu hydrieren. Bei Wasserstoffdrücken  $\geq 35$  bar verläuft die Reaktion quantitativ nach pseudo-erster Ordnung.<sup>[47]</sup>

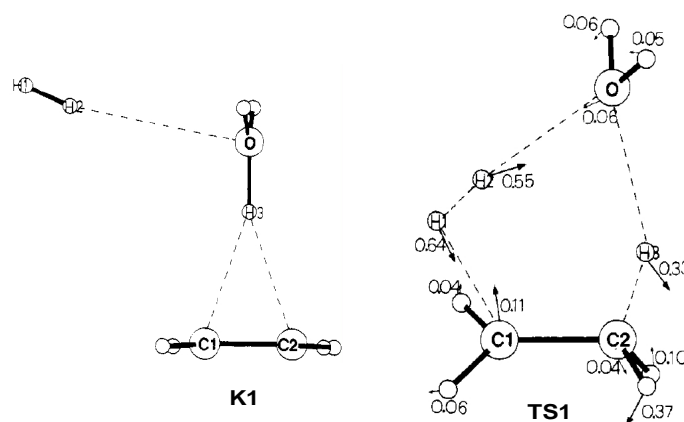


**Schema 2.3:** Katalytische Hydrierung von Benzol mit Hilfe von HTaF<sub>6</sub> in Gegenwart von *i*-Pentan.

Als katalytisch aktive Supersäuren erwiesen sich neben dem schon beschriebenen HTaF<sub>6</sub> auch HAlBr<sub>4</sub>, HSbF<sub>6</sub> (wird allerdings im Laufe der Reaktion zu SbF<sub>3</sub> reduziert) und HAlCl<sub>4</sub> bei Temperaturen von 50 – 250 °C.<sup>[44-47]</sup> Katalytische Hydrierungen bzw. Teilhydrierungen konnten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Alkylaromaten, polynuklearen Aromaten und schwefelhaltigen Heteroaromaten nachgewiesen werden.<sup>[45, 48]</sup>

Bertrán et al. untersuchten 1987 zum ersten Mal die säurekatalysierte Hydrierung von Olefinen in der Gasphase mit Hilfe von MP2/3-21G-Geometrieoptimierungen und

anschließenden HF/6-31G(d,p)-Energieberechnungen. Dabei verglichen sie die unkatalysierte, die HF-katalysierte (exemplarisch für „normale“ Säuren) und die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -katalysierte (exemplarisch für starke Säuren) Hydrierung von Ethen. Sie stellten fest, dass durch die Beteiligung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  die Aktivierungsenergie beträchtlich erniedrigt wird (-4 kJ/mol im Gegensatz zu 475 kJ/mol bei der unkatalysierten Hydrierung). Der von ihnen gefundene Mechanismus gleicht dem oben beschriebenen sehr: Nachdem sich ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül an ein Ethenmolekül angelagert hat, geht ein  $\text{H}_2$ -Molekül eine schwache Bindung mit dem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül ein und es bildet sich der Komplex **K1** (Abbildung 2.4). Der darauffolgende Schritt gliedert sich in zwei Phasen: Zuerst protoniert die starke Säure unter Bildung eines Carbeniumions das Olefin. In der zweiten Phase wird das Wasserstoffmolekül heterolytisch vom Carbokation mit gleichzeitiger Hilfe des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls unter Rückbildung der Säure gespalten. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Mechanismus<sup>[47]</sup> mit zwei separaten Schritten geschieht dies allerdings in einem einzigen Schritt.



**Abbildung 2.4:** MP2/3-21G-optimierte Strukturen des Komplexes  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2$  (**K1**) und des Übergangszustands **TS1**. Pfeile deuten die Hauptkomponenten des Übergangsvektors an.<sup>[49]\*</sup>

2000 untersuchten Radom und Mitarbeiter<sup>[50]</sup> die  $\text{HAIX}_4$ -katalysierte (X = F, Cl, Br) Hydrierung von Ethen mittels B3LYP/6-31G(d)-Geometrieoptimierungen und darauffolgenden MP2/6-311+G(3df,2p)- bzw. B3LYP/6-31G(d)-Energieberechnungen. Auch sie kamen zu dem Schluss, dass die Aktivierungsenergie mit steigender

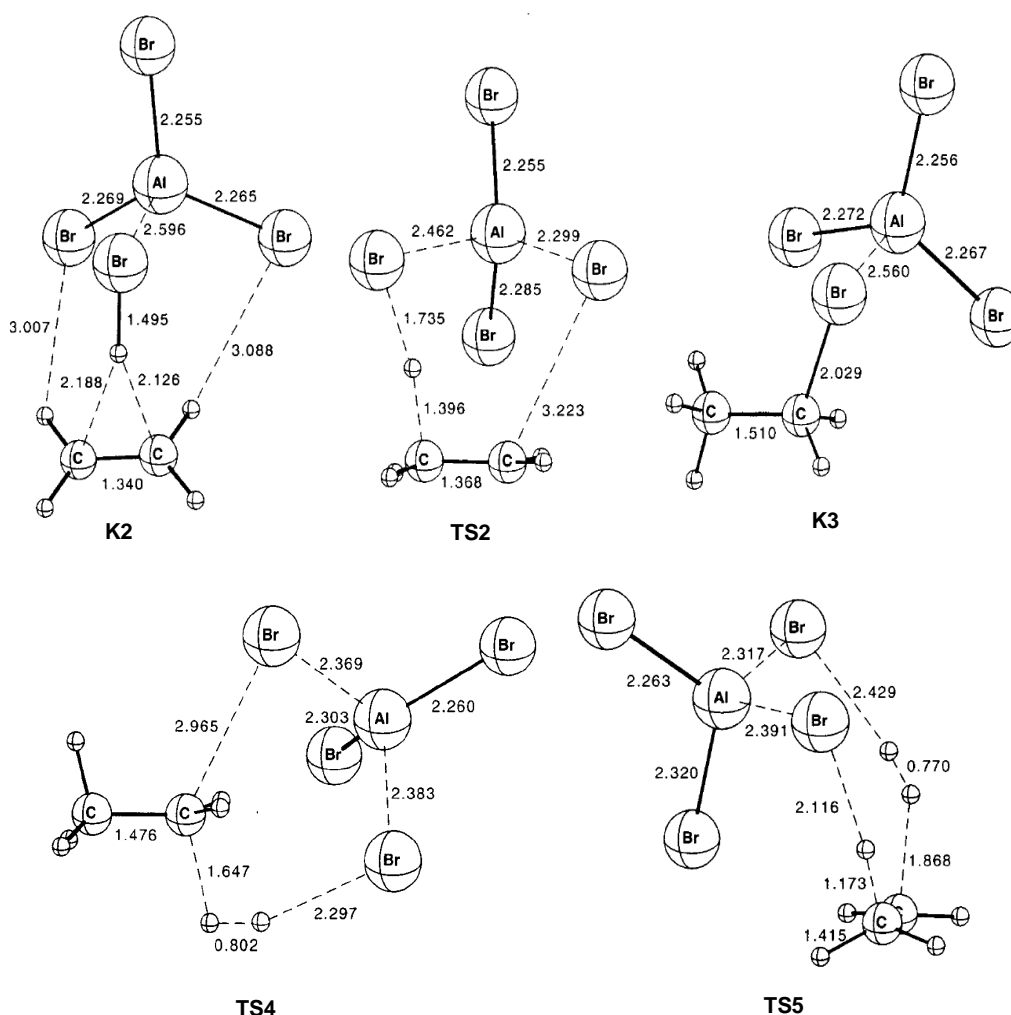
\* Reprinted (adapted) with permission from J. C. Siria, M. Duran, A. Lledós, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7623. Copyright 1987 American Chemical Society.

Säurestärke in allen Fällen abnimmt, jedoch beträgt die Aktivierungsenergie immer weniger als 100 kJ/mol, was im Gegensatz zur unkatalysierten Hydrierung (367 kJ/mol) eine beträchtliche Reduzierung bedeutet. Bei allen drei Säuren sind zwei Mechanismen theoretisch möglich, die sich alle ähneln, weshalb hier nur auf die katalytische Hydrierung mit  $\text{HAlBr}_4$  näher eingegangen wird. Im ersten Schritt bildet sich beim schrittweisen und beim konzertierten Mechanismus der Komplex **K2**.

- Beim schrittweisen Mechanismus bildet sich zuerst der schwache Komplex **K2** (Abbildung 2.5), anschließend wird das Olefin im Übergangszustand **TS2** protoniert und es entsteht Komplex **K3**. Nach der darauffolgenden Hydrogenolyse über den Übergangszustand **TS4** wird der Katalysator zurückgebildet und man erhält Ethan.
- Beim konzertierten Mechanismus bildet sich ebenso zuerst Komplex **K2**. Im Anschluss verläuft der Reaktionsweg über den Übergangszustand **TS5**, in dem die Säure ein Proton an die Doppelbindung des Olefins abgibt und zur selben Zeit ein Proton vom  $\text{H}_2$ -Molekül aufnimmt. Letzteres wird dabei heterolytisch gespalten und der Katalysator sowie Ethan werden gebildet.

In zwei weiteren theoretischen Untersuchungen von Radom und Mitarbeitern wurde nochmals bestätigt, dass die Aktivierungsenergie säurekatalysierter metallfreier Hydrierungen von Ethan<sup>[51]</sup> und Aromaten<sup>[52]</sup> mit der Säurestärke korreliert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass 1,2- und 1,4-Hydrierungen an Benzol und an Heteroaromaten möglich sind.

Obwohl die Zentralteilchen der Supersäuren den Halbmetallen bzw. den Metallen zuzuordnen sind, kann man bei diesem Reaktionstyp somit von metallfreier katalytischer Hydrierung sprechen, da das Proton der Säure und die Liganden des komplexen Anions aktiv an der Reaktion beteiligt sind, nicht aber dessen Zentralatom.



**Abbildung 2.5:** B3LYP/6-31G(d)-optimierte Strukturen der Komplexe  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\cdot\text{HAIBr}_4$  (**K2**),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{AlBr}_3$  (**K3**) und der Übergangszustände **TS2**, **TS4** und **TS5** mit ausgewählten Bindungslängen in Å.<sup>[50]†</sup>

#### 2.1.2.4 Zeolithe

Die in diesem Abschnitt behandelten „metallfreien“ Zeolithe der Typen Zeolon-500 (bestehend aus Chabasit und Erionit), ZSM-5, Faujasit und Mordenit beinhalten zusätzlich zu einem Alumosilikatgerüst und Wasser ausschließlich Gegenionen der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle (Na, K, Mg, Ca). Durch Ionenaustauschreaktionen wurden diese bei einigen Untersuchungen teilweise oder quantitativ durch Protonen ersetzt. Somit werden unter „metallfreien“ Zeolithen solche ohne Übergangsmetalle bezeichnet, wobei Verunreinigungen durch Eisen immer

<sup>†</sup> Reprinted (adapted) with permission from S. Senger, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7375. Copyright 2000 American Chemical Society.

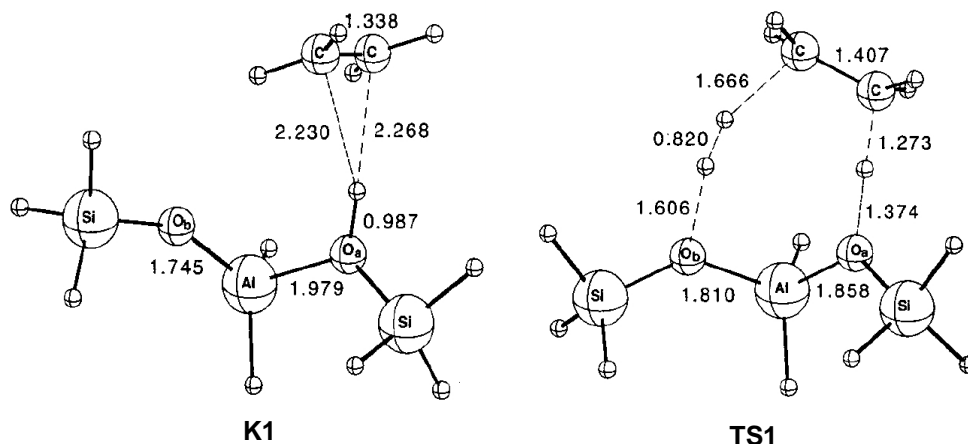
vorhanden sind. In verschiedenen Forschungsarbeiten konnten drei wesentliche Zusammenhänge in der metallfreien zeolithkatalysierten Hydrierung von Ethen<sup>[53-55]</sup> bzw. Cyclohexen<sup>[56]</sup> bewiesen werden:

- Bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken dominiert die Aktivierung von Wasserstoff an den Eisenverunreinigungen.
- Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken (ca. 10 – 20 bar) und niedrigen (< 350 °C) Temperaturen findet die Wasserstoffaktivierung hauptsächlich an den verbliebenen Alkalikationen statt.
- Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken (ca. 10 – 20 bar) und hohen Temperaturen (> 450 °C) sind vor allem die Brønsted-sauren Zentren für die Aktivierung des Wasserstoffs verantwortlich. Hierbei gilt, dass die katalytische Aktivität mit der Anzahl der Brønsted-sauren Zentren bzw. mit der Säurestärke des Zeoliths zunimmt.

Da nur der letzte Fall als metallfreie Hydrierung bezeichnet werden kann, werden die theoretischen Studien von Radom et al.<sup>[57, 58]</sup> zu ausschließlich diesem Mechanismus erläutert. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Mechanismen der HAlX<sub>4</sub>-katalysierten Hydrierung von Ethan wird in diesem Fall der konzertierte Mechanismus über den Übergangszustand **TS1** (Abbildung 2.6) gegenüber einem schrittweisen Mechanismus bevorzugt. Auch hier bildet sich allerdings erst der schwache Komplex **K1** bevor das Olefin von einer Hydroxylgruppe protoniert wird. Gleichzeitig spaltet ein anderes Sauerstoffatom ein Proton heterolytisch von einem Wasserstoffmolekül ab, was durch die Aufnahme des Hydridions durch das sich bildende Carbeniumion ermöglicht wird. Die Aktivierungsenergie bei diesem konzertierten Mechanismus beträgt 165 kJ/mol, was in etwa einer Halbierung im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion entspricht (351 kJ/mol; B3LYP/6-311+G(3df,2p)).<sup>[57]</sup>

Des Weiteren konnte berechnet werden, dass übergangsmetallfreie Zeolithe auch effiziente Katalysatoren für die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Methanol sein sollten (Verringerung der Aktivierungsenergie um mehr als 200 kJ/mol). Um noch aktivere Katalysatoren zu erhalten, müssten gleichzeitig die Acidität der Säure und die Basizität der konjugierten Base erhöht werden, da beide Funktionalitäten an der Katalyse beteiligt sind.<sup>[58]</sup>





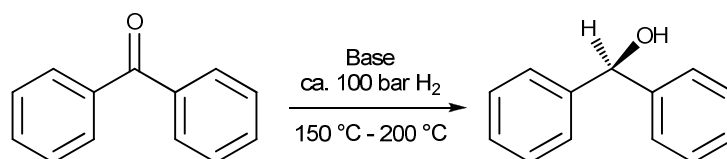
**Abbildung 2.6:** B3LYP/6-31G(d)-geometrieoptimierte Strukturen des Komplexes  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\cdot\text{HOZ}$  (**K1**) und des Übergangszustands **TS1** mit ausgewählten Bindungslängen in Å.<sup>[57]‡</sup>

### 2.1.2.5 Brønsted-Basen

Eine weitere metallfreie Hydrierung ist die 1961 erstmals von Walling und Bollyky<sup>[59]</sup> erwähnte homogen basenkatalysierte Reduktion von Benzophenon und Nitrobenzol mit elementarem Wasserstoff, welche daraufhin eingehender untersucht wurde (Schema 2.4).<sup>[45]</sup> Als Base erwies sich *t*-BuOK als effizient, aber auch mit den schwächeren Basen *t*-BuOLi, (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al und KOH konnte ein Umsatz nachgewiesen werden. Als Standardlösungsmittel diente das polare protische *t*-BuOH; in Wasser erfolgte die Reaktion in niedrigen Ausbeuten und in unpolarem Benzol fand sie nicht statt. In einer Reihenuntersuchung mit *t*-BuOK zu Benzophenon Verhältnissen zwischen 0.1 und 2 bei sonst gleichbleibenden Bedingungen konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Basenanteil zunimmt (Erhöhung der Ausbeute nach 18-stündiger Reaktionszeit von 25% auf 89%). Dies erklären die Autoren damit, dass die Basizität des Systems mit fortschreitender Reaktion abnimmt, da das entstehende Benzhydrol eine stärkere Säure als *t*-BuOH ist und somit dessen konjugierte Base schwächer ist als das *t*-Butanolat (vgl. Säurestärken in DMSO:  $\text{p}K_{\text{a}}(t\text{-BuOH}) = 29.4$ ;  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{Benzylalkohol}) = 27.0$ ).<sup>[60]</sup> Zusammen mit den zuvor beschriebenen Effekten der Wahl des Lösungsmittels und der Base deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Basizität

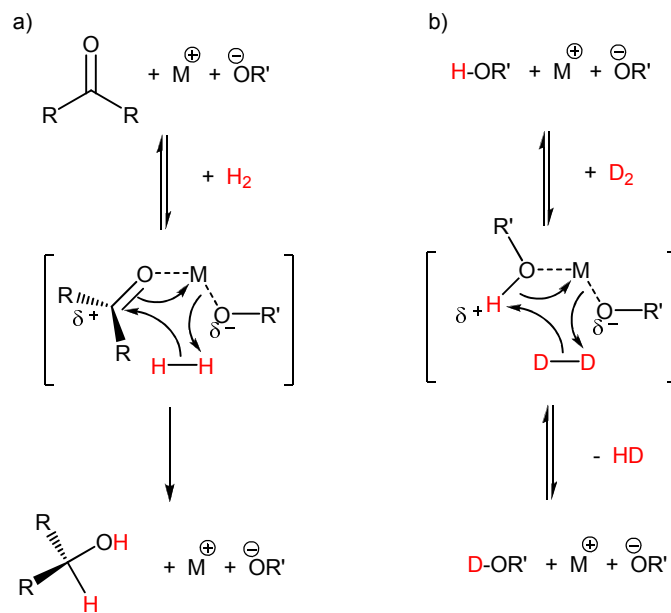
<sup>‡</sup> Reprinted (adapted) with permission from S. Senger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2613. Copyright 2000 American Chemical Society.

des Systems zunimmt. Die synthetische Bedeutung dieser Reaktion ist jedoch dadurch eingeschränkt, dass das Substrat und auch das Produkt den drastischen Bedingungen standhalten müssen. Aceton z.B. geht ausschließlich eine Aldolkondensation ein (nur nicht enolisierbare Ketone können eingesetzt werden), Nitrobenzol wird zwar zu 32% zum Anilin reduziert, der Großteil wird allerdings in einen nicht näher untersuchten schwarzbraunen Feststoff umgewandelt und Cyclohexen geht keine Reaktion ein.<sup>[45, 59]</sup>



**Schema 2.4:** Basenkatalysierte Hydrierung von Benzophenon.<sup>[45]</sup>

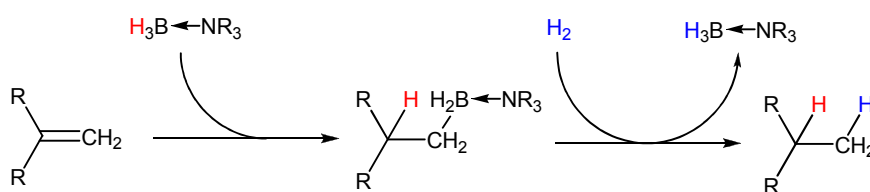
Interesse erweckte diese Reaktion erst 2002 wieder, als sich Berkessel et al.<sup>[61]</sup> in einer praktischen und Radom et al.<sup>[62]</sup> daraufhin in einer theoretischen Arbeit mit dem Thema befassten. Die Untersuchungen resultierten in einem vorgeschlagenen Mechanismus für die basenkatalysierte Hydrierung von Ketonen und einem beobachteten Isotopenaustausch beim Einsatz von D<sub>2</sub> (Schema 2.5). Die beiden wesentlichen Merkmale des sechsgliedrigen Übergangszustands sind, dass zum einen Substrat und Base an das Metall binden und zum anderen das Wasserstoffmolekül durch die gemeinsame Einwirkung einer Brønsted-Base und einer LA gespalten wird. Somit ist an dieser Reaktion zwar ein Metall, aber kein Übergangsmetall beteiligt.



**Schema 2.5:** Mechanismen der a) basenkatalysierten Hydrierung von Ketonen und des b) basenkatalysierten Isotopenaustauschs.<sup>[61]</sup>

### 2.1.2.6 Borane

Schon 1956 untersuchten Köster et al.<sup>[63]</sup> die unkatalysierte Hydrogenolyse von Boralkylen bzw. -arylen, allerdings veröffentlichten sie ihre Ergebnisse erst 1961 in einem umfassenden Bericht.<sup>[64]</sup> Dabei stellten sie fest, dass alle denkbaren teilhydrierten Zwischenstufen vom Bortrialkyl bzw. -triaryl bis zum Diboran über diesen Weg zugänglich sind. Ab einer Temperatur von 140 °C setzt die Hydrogenolyse bei beliebigem Wasserstoffdruck ein, allerdings erwiesen sich 160 – 200 °C und 200 – 300 bar als zweckmäßige Reaktionsbedingungen. Wird die Hydroborierung von Borhydriden (z.B. Diboran) an Olefinen mit der Hydrogenolyse von B-C-Bindungen kombiniert, so wird in Summe eine borankatalysierte Hydrierung von Olefinen erreicht. Um die thermische Stabilität der Borane zu erhöhen und somit die Reaktion mit Hilfe der Temperatur zu beschleunigen, empfiehlt sich der Einsatz von *N*-Trialkylaminoboran als Katalysator (Schema 2.6). Hiervon werden 5 – 10 mol-% benötigt. Ramp, DeWitt und Trapasso bestätigten diese Ergebnisse<sup>[65]</sup> und führten borankatalysierte Hydrierungen an ungesättigten Polymeren durch.<sup>[66]</sup> Diese wurden quantitativ zu gesättigten Polymeren umgesetzt, allerdings fanden aufgrund der hohen Temperaturen die für eine akzeptable Reaktionsgeschwindigkeit benötigt werden ( $\geq 200$  °C) Abbaureaktionen statt, so dass die Kettenlänge abnimmt.



**Schema 2.6:** *N*-Trialkylaminoborankatalysierte Hydrierung eines Olefins.<sup>[64]</sup>

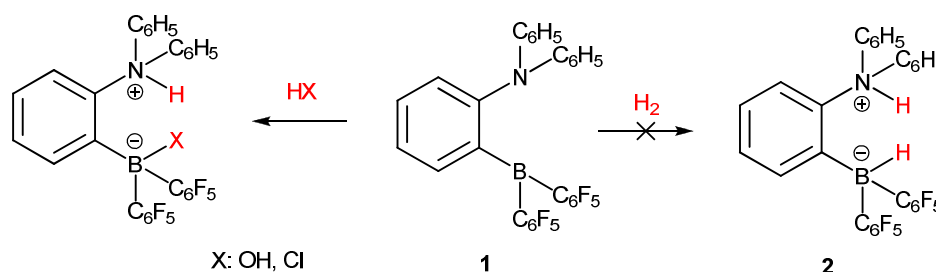
Aufbauend auf Untersuchungen zur Hydroborierung von Aromaten<sup>[67]</sup> veröffentlichten Köster et al. 1989 ein Manuskript zur borankatalysierten Hydrierung von (substituierten) Naphthalenen zu Tetralinen<sup>[68]</sup> und im darauffolgenden Jahr von (substituierten) Anthracenen zu Coronenen.<sup>[69]</sup> Die Reaktionen fanden bei 170 – 200 °C und 25 – 100 bar Wasserstoff statt. Da keine Hydroborierung von Benzol unter ähnlichen Bedingungen auftritt, konnte nur eine Teilhydrierung dieser polyzyklischen Aromaten erreicht werden. Als Borankomponente wurden Tetrapropyl-, Tetraethyldiboran und Triethylboran eingesetzt, jedoch ist die aktive Katalysatorspezies vermutlich ein Poly- oder Carboran unbekannter Struktur. Diese Erkenntnisse konnten 2006 erstmals für die Entwicklung von Coal-to-Liquid-Prozessen (CTL) genutzt werden.<sup>[70]</sup> Dabei wurde kein Hydrocracking durchgeführt, sondern aromatische Anteile durch Hydrierung in aliphatische überführt. Bei Temperaturen unter 350 °C und H<sub>2</sub>-Drücken von 250 bar wurden homogene bor- und iodhaltige Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt.

### 2.1.3 H<sub>2</sub>-Aktivierung mit Lewis-Säure / Lewis-Base-Paaren

Keiner der bisher beschriebenen Ansätze vermag bei milden Bedingungen Wasserstoffgas zu aktivieren. Der vielversprechendste aller Ansätze ist sicherlich Kösters, bei dem Wasserstoff augenscheinlich schon bei 140 °C unter beliebigem Druck von Lewis-sauren Boranverbindungen aktiviert wird und somit B-C-Bindungen spalten kann.

2003 versuchten Piers und Mitarbeiter diese Lewis-Acidität des Bors auszunutzen, um in Kombination mit einem Lewis-basischen Stickstoffatom innerhalb desselben Moleküls Elektronendonator- und Elektronenakzeptoreigenschaften einzubringen.<sup>[71]</sup> Dieses Lewis-amphotere *o*-Phenylene-verbrückte Aminoboran **1** (Schema 2.7) sollte in der Lage sein, ein H<sub>2</sub>-Molekül unter Bildung von **2** zu spalten oder – falls dies nicht

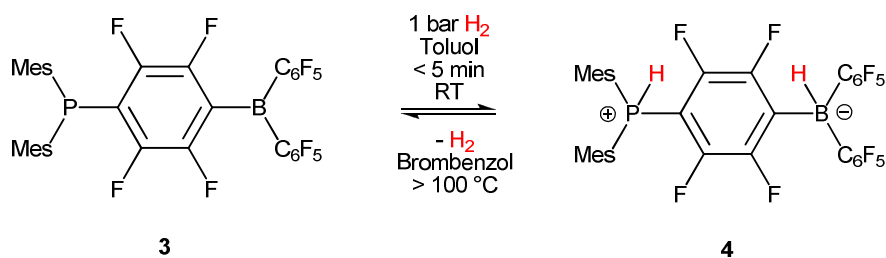
möglich war – wenigstens ein solches Zwitterion zu stabilisieren. Obwohl es gelang, kleine reaktive Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCl}$  über diesen Chelateffekt an die benachbarten Elektronendonator- und Elektronenakzeptorstellen zu binden, konnte  $\text{H}_2$  nicht auf dieselbe Art gespalten werden. Auch auf anderem Weg ließ sich **2** nicht synthetisieren, da sich bei dem Versuch spontan Wasserstoff und **1** bildete. Aufgrund der durch die perfluorierten Phenylringe extrem starken Lewis-Acidität am Boratom der Verbindung **1**, vermuteten die Autoren, dass die Lewis-Basizität am Stickstoff erhöht werden müsste, um das Ziel der Wasserstoffaufspaltung doch noch zu erreichen. In der Gruppe von Piers wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt.



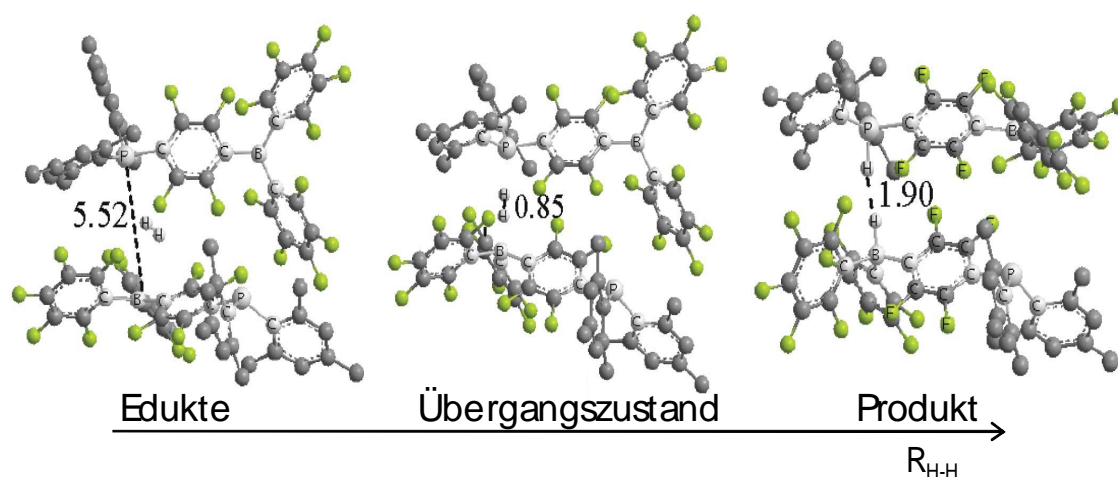
**Schema 2.7:** Warren Piers' Aminoborane zur Aktivierung kleiner Moleküle.

Drei Jahre später gelang allerdings der Arbeitsgruppe von Stephan die  $\text{H}_2$ -Spaltung mit Hilfe einer Lewis-amphotereren organischen Bor-Phosphor-Verbindung (Schema 2.8).<sup>[72, 73]</sup> Für die ausreichend hohe Lewis-Acidität der Substanz **3** sorgen drei perfluorierte Phenylringe am Boratom und als Elektronenpaardonator dient ein Phosphoratom mit zwei Mesitylsubstituenten. Stephan schlug für die  $\text{H}_2$ -Aktivierung einen intramolekularen Mechanismus vor, der eine Protonen- bzw. Hydridwanderung über den verbrückenden Phenylring beinhaltet. Allerdings deuten seine durchgeführten Deuterierungsexperimente und theoretische Untersuchungen<sup>[74]</sup> darauf hin, dass ein intermolekularer Mechanismus zugrundeliegt, bei dem sich je ein Phosphor- und Boratom zweier benachbarter Moleküle in Lösung in räumlicher Nähe zueinander anordnen. Dieses Dimer, welches durchaus eine kurzlebige, aber nicht zwangsläufig thermodynamisch stabile Spezies sein kann, wird durch mehrere C-H $\cdots$ F-C-Wasserstoffbrücken<sup>[75]</sup> stabilisiert. Ein  $\text{H}_2$ -Molekül kann daraufhin zwischen beiden Lewis-Zentren über einen konzertierten Reaktionsweg heterolytisch gespalten werden (Abbildung 2.7). Hierbei wird Elektronendichte vom Orbital des freien Elektronenpaares

des Phosphors in das antibindende Orbital des Wasserstoffmoleküls übertragen ( $n_{\text{P}} \rightarrow \sigma_{\text{H-H}}^*$ ), während zur selben Zeit Elektronendichte aus dem bindenden Orbital des  $\text{H}_2$ -Moleküls zum freien p-Orbital des Boratoms abfließt ( $\sigma_{\text{H-H}} \rightarrow p_{\text{B}}$ ). Umfangreiche DFT-Rechnungen zeigen, dass alle Schritte dieses Mechanismus reversibel sind und somit im Einklang mit dem Experiment stehen.<sup>[74]</sup>



**Schema 2.8:** Erste literaturbekannte reversible metallfreie  $\text{H}_2$ -Aktivierung unter milden Bedingungen.



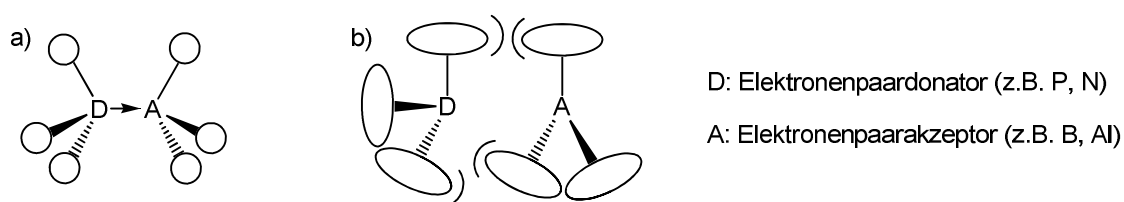
**Abbildung 2.7:** Konzertierter Mechanismus der heterolytischen Spaltung von  $\text{H}_2$  durch **3**. Alle Zahlen sind Abstandsangaben in Å.<sup>[74]§</sup>

Die beiden wichtigsten Voraussetzungen, die das Molekül **3** besitzt, um die Spaltung von  $\text{H}_2$  zu ermöglichen, sind:

- Die Summe aus Lewis-Basizität und -Acidität muss groß genug sein.
- Gleichzeitig dürfen sich diese Lewis-aktiven Zentren nicht quenchen, indem sie klassische Lewis-Säure / Lewis-Base-Addukte (LA / LB) bilden.

<sup>§</sup> Reprinted (adapted) with permission from Y. Guo, S. H. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212. Copyright 2008 American Chemical Society.

Letzteres wird durch sterisch anspruchsvolle Reste am P und B erreicht (Abbildung 2.8). Sind diese zu klein, so bildet sich eine stabile  $\sigma$ -Donorbindung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms und dem leeren Orbital des Boratoms aus ( $n_P \rightarrow p_B$ ) und somit stehen diese Orbitale nicht mehr für eine Reaktion mit dem  $H_2$ -Molekül zur Verfügung. In vielen Fällen ist diese Bindung so stark, dass sie auch bei erhöhter Temperatur noch intakt ist.



**Abbildung 2.8:** a) Klassisches LA / LB-Addukt. b) Nichtklassische Lewis-Paare ohne Adduktbildung aufgrund sterisch anspruchsvoller Substituenten.

Zum ersten Mal wurde die Existenz der nichtklassischen Lewis-Paare von Wittig et al.<sup>[76]</sup> und Tochtermann<sup>[77]</sup> beschrieben und unter dem Schlagwort der „antagonistischen Paare“ zusammengefasst. Die herausragende chemische Reaktivität dieser Paare wurde jedoch erst von Stephan entdeckt und mit Hilfe von zahlreichen Experimenten umfangreich beschrieben. Dieser führte allerdings die Bezeichnung „frustrierte Lewis-Paare“ (FLP) für dieselbe Substanzklasse ein,<sup>[78]</sup> welche sich in der Literatur durchzusetzen scheint. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird deshalb ausschließlich vom Begriff FLP Gebrauch gemacht.

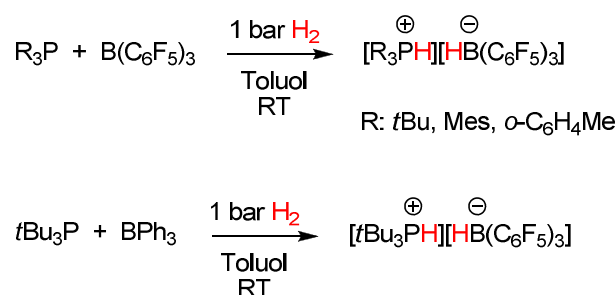
### 2.1.3.1 Weitere FLPs

Obwohl die Wiederentdeckung dieser speziellen Lewis-Paare erst vor kurzer Zeit geschah, existieren bereits einige Übersichtsartikel über diese Substanzklasse und ihre bemerkenswerten Reaktivitäten.<sup>[79-83]</sup> Im Folgenden werden die literaturbekanntesten Beispiele, die  $H_2$  aktivieren, näher erläutert. Zu einem Großteil wurden diese Ergebnisse während oder sogar nach der praktischen Phase der vorliegenden Doktorarbeit veröffentlicht und waren dem Autor somit nicht von Anfang an bekannt. Zudem erwiesen sich FLPs im Laufe der Zeit als äußerst vielseitige Substanzklasse, die die unterschiedlichsten Substrate aktivieren. Hierzu zählen Olefine,<sup>[84-87]</sup> Diene<sup>[88]</sup> und

Alkine,<sup>[84, 89]</sup> Disulfide,<sup>[90]</sup> Borane der allgemeinen Form  $\text{HB(OR)}_2$ ,<sup>[91]</sup> Distickstoffmonoxid<sup>[92]</sup> und auch Kohlenstoffdioxid,<sup>[93]</sup> welches sogar reversibel aktiviert werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird allerdings nur auf Beispiele eingegangen, welche Wasserstoff aufspalten.

### 2.1.3.1.1 Phosphine und **BCF**

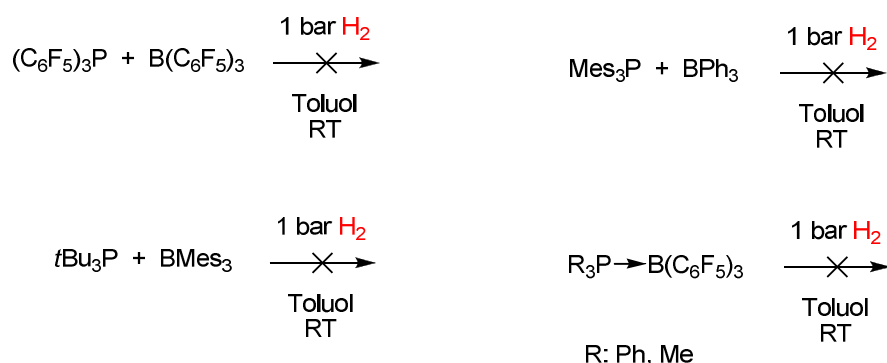
2007 erschien eine Veröffentlichung von Stephan et al., in der beschrieben wird, dass sogar einfache sterisch gehinderte Phosphine in Kombination mit der sehr starken LA Tris(pentafluorphenyl)boran (**BCF**)<sup>[94-98]</sup>  $\text{H}_2$  quantitativ aktivieren, sofern die gemeinsame Lewis-Aktivität dazu ausreicht (Schema 2.9).<sup>[99]</sup> Zwei Jahre darauf wurde ein weiteres Beispiel dieser Art mit  $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3\text{P}$  als LB veröffentlicht.<sup>[100]</sup> Diese Reaktionen sind jedoch alle nicht reversibel.



**Schema 2.9:**  $\text{H}_2$ -Aktivierung mit FLPs.

Durch Variation der Substituenten an P bzw. B konnte die Gruppe den experimentellen Beweis liefern, dass die Lewis-Paare spezielle sterische und elektronische Anforderungen erfüllen müssen, um Wasserstoff heterolytisch spalten zu können (Schema 2.10). In einem kürzlich erschienenen Artikel unterstützen DFT-Rechnungen alle diese Ergebnisse bis auf eines: Die Autoren empfehlen die Überprüfung der Aktivierung von Wasserstoff mit  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  in Kombination mit Triphenylboran (Schema 2.9), da nach ihren Berechnungen die Lewis-Aktivität hierfür nicht ausreicht und die Reaktion somit zu endergonisch wäre ( $\Delta G = 76.2 \text{ kJ/mol}$ ).<sup>[101]</sup> Sie erklären den experimentellen Befund, dass die restlichen heterolytischen  $\text{H}_2$ -Spaltungen nicht reversibel sind damit, dass diese Lewis-Paare eine sehr hohe kombinierte Lewis-Aktivität aufweisen. Dadurch sind die Rückreaktionen zu endergonisch.





**Schema 2.10:** Keine H<sub>2</sub>-Aktivierung möglich aufgrund zu geringer Lewis-Aktivität bzw. zu starker  $\sigma$ -Donorbindung.

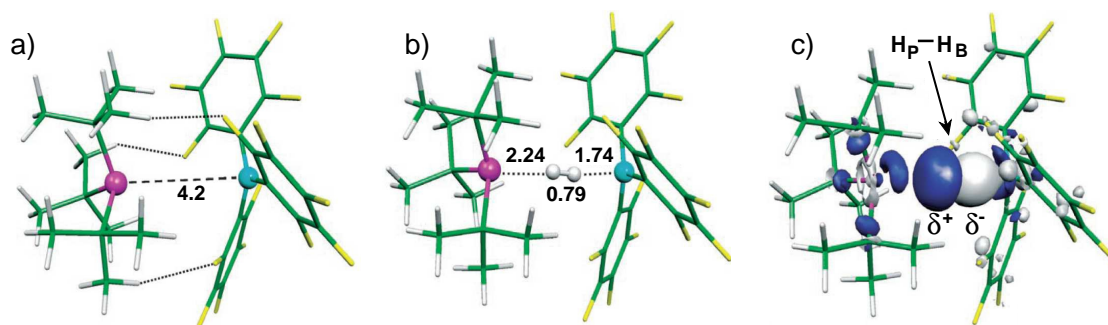
### 2.1.3.1.2 Mechanistische Studien zur H<sub>2</sub>-Aktivierung mit FLPs

Einen ersten mechanistischen Vorschlag zum Ablauf dieser H<sub>2</sub>-Aktivierungen mit Phosphinen und Boranen lieferten Stephan et al.<sup>[99]</sup> Sie mutmaßen, dass das H<sub>2</sub>-Molekül entweder side-on an die LA oder end-on an die LB bindet und somit voraktiviert wird. Anschließend greift der komplementäre Lewis-Partner an diesem Komplex an und kann ein Proton bzw. Hydrid abstrahieren. Keine dieser Wechselwirkungen konnte mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden, allerdings existieren theoretische Studien, die die Existenz eines ( $\eta^2\text{-H}_2$ )BH<sub>3</sub> Addukts für möglich halten.<sup>[102-105]</sup> Eine weitere erst kürzlich erschienene Studie kam zu demselben Schluss, jedoch wird darin auch ein experimenteller Beweis geliefert: NMR-Spektren einer BD<sub>3</sub>-Lösung in H<sub>2</sub>-Atmosphäre zeigen sofort die Existenz von H-D an.<sup>[106]</sup> Aufgrund der Berechnungen wird eine 2+2  $\sigma$ -Bindungsmetathese als Mechanismus zugrundegelegt, der über den nahezu symmetrischen Übergangszustand ( $\eta^2\text{-H}_3$ )BH<sub>2</sub> abläuft. Der prinzipiell gleiche Mechanismus wird für den H/D-Austausch einer Lösung von DB(2,4,6-F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgeschlagen und durch quantenmechanische Berechnungen unterlegt.<sup>[107]</sup> Obwohl in dem ebenso H/D-austauschenden System H<sub>2</sub>/DB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> durch theoretische Berechnungen kein side-on H<sub>2</sub>-B-Komplex lokalisiert werden konnte, verläuft die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach auch über eine 2+2  $\sigma$ -Bindungsmetathese.<sup>[106]</sup> Die Arbeitsgruppe um Piers konnte schon 2010 experimentell und theoretisch die Existenz eines side-on ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-B-Addukts durch die Reaktion zwischen Wasserstoff und dem antiaromatischen Perfluorpentaarylborol als Feststoff und in Lösung zeigen.<sup>[108]</sup>

Experimentelle Hinweise auf die Existenz eines H<sub>2</sub>-B  $\sigma$ -Komplexes mit **BCF** wurden jedoch noch nicht gefunden. 2012 konnten erstmals theoretische Berechnungen solch einen van-der-Waals-Komplex auf dem Reaktionspfad der H<sub>2</sub>-Aktivierung durch ein FLP (*t*-Bu<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)BPh<sub>2</sub>, Schema 2.17) lokalisieren.<sup>[109]</sup> Die Diskussion, ob bzw. in welchen Fällen diese  $\sigma$ -Komplexe bei der Spaltung von Wasserstoff durch FLPs existieren, hält jedoch weiter an.

Des Weiteren konnten van-der-Waals-Komplexe zwischen H<sub>2</sub> und verschiedenen LBs (einschließlich Phosphenen) experimentell nachgewiesen werden, allerdings nur bei kryogenen Temperaturen in einer Argon-Matrix.<sup>[110]</sup>

Zur Klärung des Mechanismus führten Pápai et al. quantenchemische Berechnungen hierzu durch.<sup>[111, 112]</sup> Laut ihren Ergebnissen konnten jedoch weder side-on noch end-on Komplexe zwischen H<sub>2</sub> und **BCF** bzw. *t*-Bu<sub>3</sub>P nachgewiesen werden. Da die Wasserstoffaktivierung jedoch im Experiment einfach und schnell ist, kann ein termolekulares Aufeinandertreffen der Reaktanden ausgeschlossen werden. Sie kommen zu dem Schluss, dass sich ein vororganisierter, aber immer noch „frustrierter“ Komplex zwischen LA und LB bildet, welcher durch eine Kombination aus C-H $\cdots$ F-C-Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen stabilisiert wird (Abbildung 2.9a). Auch Grimme et al. haben solche Wechselwirkungen in ähnlichen Systemen beschrieben.<sup>[113, 114]</sup> Aufgrund der sich negativ auswirkenden Entropieeffekte der Assoziation wird angenommen, dass solch ein hochreaktiver vororganisierter Komplex nur zu einem sehr geringen Anteil im Gleichgewicht mit den durch Lösungsmittel separierten Molekülen vorliegt.<sup>[112]</sup>



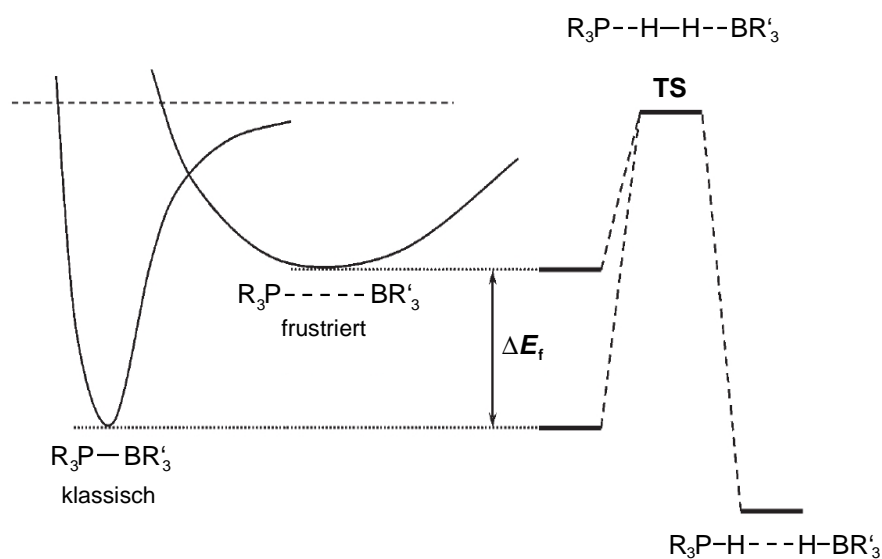
**Abbildung 2.9:** Alle Zahlen sind Abstandsangaben in Å. a) Struktur des „frustrierten“ Komplexes  $t\text{-Bu}_3\text{P}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . C-H $\cdots$ F-C-Wasserstoffbrücken mit  $d(\text{H}\cdots\text{F}) < 2.4$  Å sind mit gepunkteten Linien gekennzeichnet. b) Struktur und c) Elektronendichteverteilung des frühen Übergangszustands bei der  $\text{H}_2$ -Aktivierung. Die Gesamtladungen ( $Q$ ) der Atome und Moleküle sind:  $Q(\text{H}_\text{P}) = +0.13$ ;  $Q(\text{H}_\text{B}) = -0.08$ ;  $Q(t\text{-Bu}_3\text{P}) = +0.17$ ;  $Q(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3) = -0.22$ .<sup>[111]\*\*</sup>

Da dieser Komplex sehr beweglich ist, kann ein Wasserstoffmolekül anschließend zwischen P und B insertieren und mit beiden Lewis-Zentren in Wechselwirkung treten. Dieser frühe Übergangszustand konnte auf der Energiehyperfläche lokalisiert werden und zeichnet sich durch einen nur wenig vergrößerten H-H-Abstand aus, wobei die C-H $\cdots$ F-C- und van-der-Waals-Wechselwirkungen erhalten bleiben (Abbildung 2.9b). Durch den großen Absolutwert des Dipolvektors von 5.5 D (berechnet) wird offensichtlich das  $\text{H}_2$ -Molekül polarisiert und Elektronendichte vom Phosphin in Richtung des Borans verschoben (Abbildung 2.9c). Dies geschieht unter pyramidaler Verzerrung von **BCF**. Die Synergie beider Lewis-Zentren spielt bei diesem Prozess eine übergeordnete Rolle, da hierdurch die Pauli-Abstoßung auf beiden Seiten des  $\text{H}_2$ -Moleküls verringert wird. Somit findet der Elektronentransfer simultan ( $n_\text{P} \rightarrow \sigma_{\text{H-H}}^*$  und  $\sigma_{\text{H-H}} \rightarrow p_\text{B}$ ) in push-pull-Manier statt. Die heterolytische Spaltung von  $\text{H}_2$  geht dabei mit der Ausbildung von zwei kovalenten Bindungen einher, so dass das experimentell erhaltene Produkt  $[t\text{-Bu}_3\text{PH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  entsteht. Diese Polarisierung und anschließende Spaltung der H-H-Bindung durch das anliegende äußere elektrische Feld wurde von mehreren Gruppen in theoretischen Berechnungen unterstützt.<sup>[111, 115]</sup> Grimme et al. konnten später zeigen, dass nach dem Eintritt des  $\text{H}_2$ -Moleküls in den Zwischenraum zwischen den Lewis-aktiven Zentren (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) kein Übergangszustand existiert.<sup>[116]</sup> Die Dissoziation ist somit praktisch barrierefrei. Die zuvor beschriebene Existenz eines Übergangszustands schreiben sie

\*\* Reprinted (adapted) with permission from T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2435. Copyright 2008 John Wiley and Sons.

der unzureichenden Behandlung intramolekularer London-Dispersionskräfte zwischen den großen Substituenten zu.

Im Nachfolgenden wird noch einmal auf die spezielle Rolle der Frustration bei diesem Mechanismus eingegangen: Dadurch, dass sich kein klassischer Donor-Akzeptor-Komplex zwischen den beiden Lewis-Zentren bilden kann, liegt das FLP energetisch höher als solch ein Addukt mit vergleichbarer intrinsischer Lewis-Acidität bzw. -Basizität. Dieser Unterschied wird Frustrationsenergie ( $\Delta E_f$ ) genannt, kann quantifiziert werden (cf. Bickelhaupt et al.<sup>[117]</sup>) und verringert die Aktivierungsenergie bei gleichzeitiger Erhöhung der Exothermie der Reaktion (Abbildung 2.10). Aus diesen Gründen liegt in der Frustration starker LAs und LBs die Hauptursache für deren hohe Reaktivität in Bezug auf kleine polarisierbare Moleküle: z.B. wirken sie als äußerst effektive Wasser-scavenger, wobei sich  $[\text{R}_3\text{PH}]^+$  und  $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bilden.

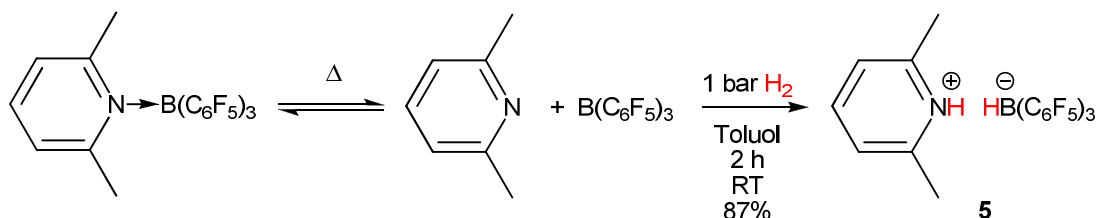


**Abbildung 2.10:** Die Frustrationsenergie  $\Delta E_f$  verringert die Aktivierungsenergie und erhöht die Exothermie der heterolytischen  $\text{H}_2$ -Spaltung.<sup>[111]\*\*</sup>

### 2.1.3.1.3 Stickstoffhaltige LBs und **BCF**

Ein Grenzfall stellt hierbei eine 1:1 Lösung von Lutidin / **BCF** in Toluol dar, in der sich laut NMR-Experimenten bei Temperaturen unter  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  ausschließlich Säure-Base-Addukte bilden.<sup>[118]</sup> Bei RT liegt jedoch ein Gleichgewicht mit der frustrierten Form vor, so dass Wasserstoff unter milden Bedingungen aktiviert wird (Schema 2.11). Wird die Reaktion in siedendem Toluol bei sonst gleichbleibenden Bedingungen ausgeführt,

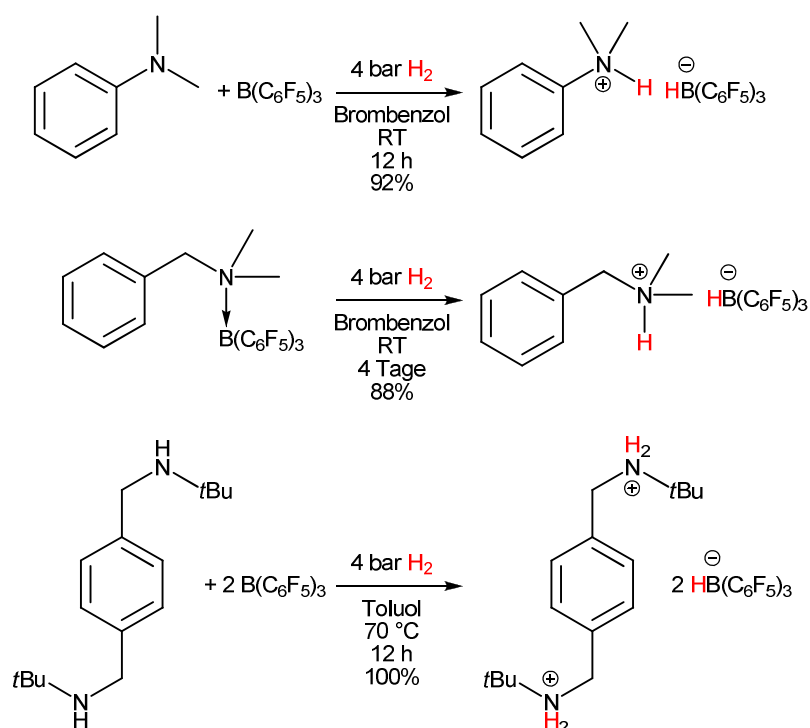
so findet eine 1,2-Reduktion des Pyridinrings statt, welcher anschließend einen Donor-Akzeptor-Komplex mit **BCF** bildet und unter diesen Bedingungen kein weiteres Äquivalent Wasserstoff mehr aktivieren kann.<sup>[119]</sup>



**Schema 2.11:** Spaltung von Wasserstoff trotz Adduktbildung des Lewis-Paares.

2-*t*-Butylpyridin und 2,6-Diphenylpyridin zeigen aufgrund ihrer NMR-Spektren bei RT und sogar bei niedrigen Temperaturen in Lösung zusammen mit **BCF** keine Tendenz zur Adduktbildung. Stattdessen aktivieren diese FLPs Wasserstoff bei 1 bar Druck und RT quantitativ und bilden die Salze [(2-*t*-Bu) $C_5H_4NH$ ][ $HB(C_6F_5)_3$ ] bzw. [(2,6-Ph<sub>2</sub>) $C_5H_3NH$ ][ $HB(C_6F_5)_3$ ]. Andere monosubstituierte Pyridine mit Resten, die sterisch weniger anspruchsvoll sind als die *t*-Butylgruppe, bilden jedoch stabile Lewis-Addukte mit **BCF** und vermögen kein H<sub>2</sub> bei RT zu aktivieren.<sup>[120]</sup>

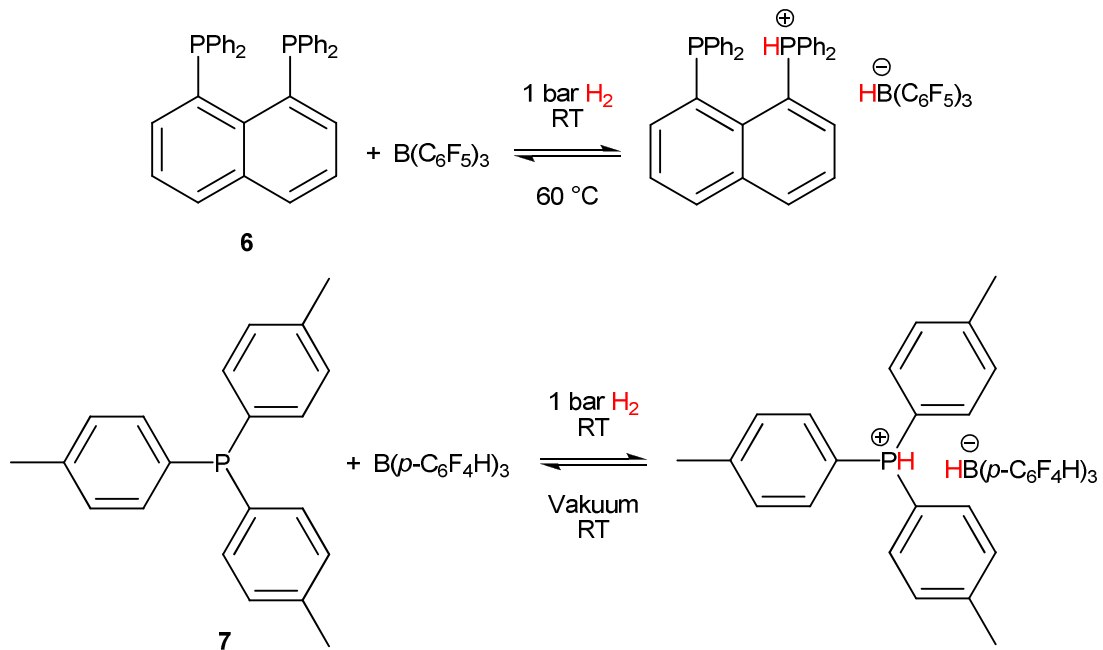
Später konnte gezeigt werden, dass auch sterisch anspruchsvolle Aniline und benzyliche Amine Wasserstoff aktivieren können (Schema 2.12).<sup>[121]</sup> Auch hier kommt es aufgrund unterschiedlicher sterischer und elektronischer Faktoren zu abweichenden Reaktivitäten.



**Schema 2.12:** Wasserstoffaktivierung unterschiedlicher Stickstoffbasen mit **BCF**.

#### 2.1.3.1.4 Reversible H<sub>2</sub>-Aktivierung mit FLPs

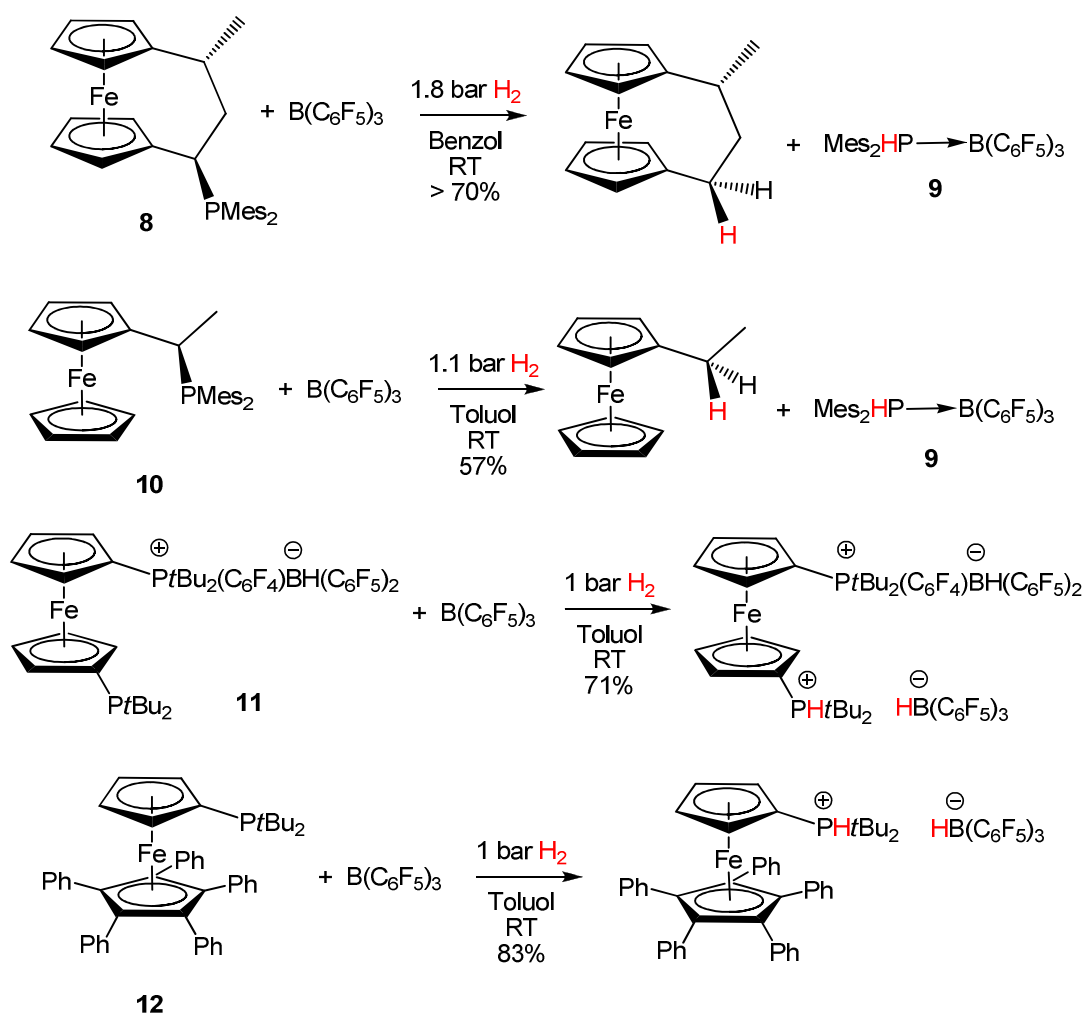
Interessanterweise kann das Salz **5** den aktivierten Wasserstoff bei erhöhter Temperatur in Lösung unter Zugabe von Pyridin wieder abgeben.<sup>[118]</sup> Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind nur wenige weitere Beispiele von FLPs bekannt, die H<sub>2</sub> reversibel aufspalten können. Zusätzlich zu dem schon vorher genannten Molekül **3** zählen die FLPs **6** / BCF<sup>[122]</sup> und **7** / B(*p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>3</sub><sup>[100]</sup> dazu (Schema 2.13). Diese Reaktivität wird damit erklärt, dass die kombinierte Lewis-Aktivität des jeweiligen FLPs so abgestimmt ist, dass die H<sub>2</sub>-Aktivierung nur leicht exergonisch ist.<sup>[101]</sup> In beiden Systemen ist die Basenwirkung durch aromatische Substituenten reduziert und bei B(*p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>3</sub> zusätzlich noch die Säurestärke aufgrund der Substitution der *p*-F-Atome von **BCF** durch H-Atome verringert. Werden die starken LBs *t*-Bu<sub>3</sub>P und Cy<sub>3</sub>P in Kombination mit B(*p*-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>3</sub> einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt, so aktivieren diese FLPs zwar den Wasserstoff, allerdings nicht reversibel.



**Schema 2.13:** FLPs, welche Wasserstoff reversibel aktivieren.

#### 2.1.3.1.5 Metallorganische LBs und **BCF**

Des Weiteren konnten die Arbeitsgruppe um Erker<sup>[123]</sup> und später auch die um Stephan<sup>[124]</sup> zeigen, dass sogar Moleküle mit sensiblen organometallischen Funktionen als FLPs zur H<sub>2</sub>-Aktivierung genutzt werden können. Anfangs kamen hierbei die Ferrocene **8**, **10**, **11** und **12** als LBs zum Einsatz (Schema 2.14) und später wurde berichtet, dass auch Zirkonocene<sup>[125, 126]</sup> diese Aufgabe erfüllen. Beim Einsatz der Basen **8** und **10** in Kombination mit **BCF** bildet sich während der Wasserstoffspaltung voraussichtlich in einem ersten Schritt ein Salz mit Tris(pentafluorophenyl)hydroborat (**HBCF**) als Anion. In den Kationen stellt der Substituent  $\alpha\text{-Mes}_2\text{PH}^+$  dabei eine ausreichend gute Austrittsgruppe dar, um das System kinetisch labil zu machen und die P-C-Bindung zu brechen. Es ist wahrscheinlich, dass im Anschluss ein Hydridübertrag von **HBCF** auf das Kation stattfindet und sich dann das Addukt **9** bildet, da die sterische Hinderung nicht ausreicht, um ein FLP zu bilden. Somit kann auch kein zweites Äquivalent H<sub>2</sub> mehr aktiviert werden.

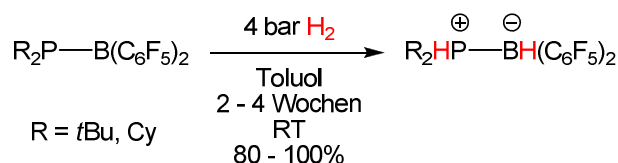


**Schema 2.14:** Phosphinoferrocene als Basen in FLPs zur H<sub>2</sub>-Aktivierung.

### 2.1.3.1.6 Intramolekulare Systeme

Zusätzlich sind noch einige weitere intramolekulare FLPs bekannt, die H<sub>2</sub> aktivieren können, u.a. sogar mit einer kovalenten P-B-Bindung (Schema 2.15).<sup>[127, 128]</sup> Die von Stephan et al. synthetisierte Substanz *t*-Bu<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> weist im Vergleich zum vorher berichteten Mes<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**3**) eine erhöhte Basizität auf. Die Sterik bleibt jedoch ausreichend hoch, so dass auch diese *t*-Butyl-substituierte Verbindung Wasserstoff aktivieren kann, im Gegensatz zu **3** allerdings nicht reversibel.<sup>[78]</sup>

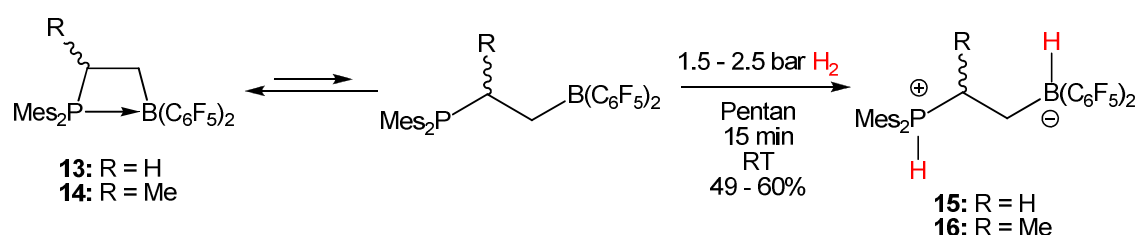




**Schema 2.15:** Irreversible H<sub>2</sub>-Aktivierung intramolekularer FLPs mit einer kovalenten P-B-Bindung.

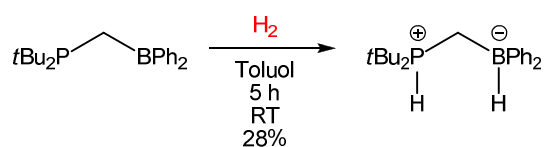
Einen anderen strukturellen Ansatz verfolgen Erker et al. in ihren intramolekularen Lewis-Paaren **13** und **14** (Schema 2.16).<sup>[129-131]</sup> Hier sind beide Lewis-Zentren ethylverbrückt und treten immer noch in Wechselwirkung miteinander, so dass sich ein fast planarer Vierring ausbildet. Diese geschlossene Form liegt jedoch nach DFT-Rechnungen nur ca. 29 kJ/mol unterhalb der offenen Form, so dass beide im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Der größte Anteil der Wechselwirkung beruht auf  $\pi$ - $\pi$ -Stacking je eines Mesityl- und perfluorierten Phenylrings entlang des P $\cdots$ B-Vektors. Werden diese Substanzen einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, so findet die H<sub>2</sub>-Aktivierung sehr schnell statt und es fallen die Zwitterionen **15** bzw. **16** aus der Lösung aus. Diese Systeme gehören damit zu den aktivsten ihrer Art und das, obwohl eine signifikante kovalente Wechselwirkung zwischen P und B vorhanden ist. In einer kürzlich erschienenen Studie mutmaßen die Autoren sogar, dass diese Restelextronendichte zwischen den Reaktionszentren womöglich eine notwendige Voraussetzung für die typische FLP-Reaktivität darstellt.<sup>[132]</sup>

Die Substanzen **14** und **16** besitzen sogar ein Chiralitätszentrum, allerdings kann der Substituent R nicht beliebig gewählt werden: Wird anstelle der Methylgruppe ein Phenylring eingeführt, so kann diese Substanz den Wasserstoff nicht mehr unter den üblichen Bedingungen (bis zu 60 bar H<sub>2</sub>) aufspalten. Auch bei Trimethylsilyl-Substitution (**TMS**) eines H-Atoms in  $\alpha$ -Position zum B im Molekül **13** oder bei Austausch der Ethyl- durch eine Propylbrücke verliert dieses seine Fähigkeit zur H<sub>2</sub>-Aktivierung. Dies verdeutlicht, wie sehr die sterischen und elektronischen Eigenschaften aufeinander abgestimmt sein müssen, damit ein Lewis-Paar H<sub>2</sub> heterolytisch spalten kann. Vor Kurzem konnte gezeigt werden, dass auch strukturverwandte N/B-basierte intramolekulare FLPs Wasserstoff bei milden Bedingungen aktivieren können.<sup>[133]</sup>



**Schema 2.16:** Sehr aktive intramolekulare Lewis-Paare für die H<sub>2</sub>-Aktivierung.

In einem 2012 erschienenen Artikel von den Arbeitsgruppen um Slootweg und Lammertsma berichten die Autoren von der erhöhten Reaktivität intramolekularer FLPs gegenüber intermolekularen Systemen.<sup>[109]</sup> So gelang es ihnen durch eine Methylenverbrückung der P- und B-Funktionen, die Aktivität des FLPs *t*-Bu<sub>3</sub>P / BPh<sub>3</sub> (vgl. Schema 2.9) in Bezug auf die Spaltung von H<sub>2</sub> moderat zu steigern (Schema 2.17). Parallel dazu wurden theoretische Studien zum Mechanismus der H<sub>2</sub>-Aktivierung auf dem M06-2X/6-31+G(d,p)-Level durchgeführt, in denen gezeigt werden konnte, dass das H<sub>2</sub>-Molekül in einem ersten Schritt einen side-on gebundenen van-der-Waals-Komplex mit dem Boratom bildet ( $\Delta E = -0.7$  kcal/mol). Erst im Anschluss kommt es zur konzertierten Spaltung der H-H-Bindung und der Ausbildung der P-H- und B-H-Bindungen.



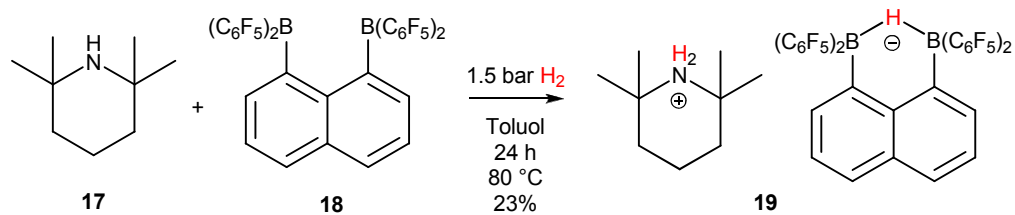
**Schema 2.17:** Geminal verbrückte P / B-basierte FLPs aktivieren H<sub>2</sub>.

### 2.1.3.1.7 FLPs mit anderen LAs als BCF<sup>††</sup>

2009 veröffentlichten Berke et al. das erste FLP, bei dem ein Diboran als LA zum Einsatz kommt (Schema 2.18).<sup>[134]</sup> Das sterisch anspruchsvolle Amin 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (**TMP**, **17**) vermag in Kombination mit dem zweizähligen Boran **18** Wasserstoff zu spalten, allerdings scheint die Reaktion im Vergleich zu den bisher aufgeführten nicht besonders ergiebig zu sein: Bei einem Wasserstoffdruck von 1.5 bar, 80 °C und einer Reaktionszeit von 24 h wird das Produkt **19** in einer geringen Ausbeute

<sup>††</sup> Siehe Schema 2.9 und Schema 2.10 für weitere Beispiele.

von lediglich 23% erhalten. Dabei ist es auch bei stöchiometrischem Einsatz der Amin- und Boranfunktioen nur möglich ein  $H_2$ -Molekül pro Boranmolekül zu spalten. Das überschüssige **TMP** nimmt nicht an der Reaktion teil, was darin begründet liegt, dass das Hydrid zwischen beiden B-Atomen chelatisierend gebunden ist und somit Teil eines stabilen Sechsrings wird. In der Röntgenstruktur ist keinerlei Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffen an N und B ersichtlich und die Reaktion ist auch nicht reversibel.



**Schema 2.18:** Aktivierung von  $H_2$  durch ein FLP, das sich aus **TMP** und einem zweizähligen Diboran zusammensetzt.

In einer weiteren kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Berke et al. wird zudem die Wasserstoffaktivierung mit Hilfe von **TMP** und  $ClB(C_6F_5)_2$  bzw.  $HB(C_6F_5)_2$  beschrieben, was jedoch meist zu Produktgemischen führt.<sup>[135]</sup>

Soós et al. konnten zeigen, dass **TMP** auch mit der im Vergleich zu **BCF** etwas schwächeren LA  $MesB(C_6F_5)_2$  Wasserstoff aktivieren kann (ca. 10% nach 1 h bei RT und 4 bar  $H_2$ ). Jedoch läuft die  $H_2$ -Spaltung unter Verwendung der stärkeren LB Chinuclidin anstatt **TMP** deutlich schneller ab (ca. 60% nach 1 h bei RT und 4 bar  $H_2$ ).<sup>[136]</sup>

### 2.1.3.2 Voraussetzungen zur Aktivierung von $H_2$ mit Lewis-Paaren

Im Nachfolgenden wird noch einmal zusammengefasst, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit Lewis-Paare Wasserstoff heterolytisch spalten können:

- Der sterische Anspruch der Substituenten an den Lewis-Zentren muss groß genug sein, so dass keine klassische Adduktbildung möglich ist und somit die Lewis-Aktivität erhalten bleibt.
- In der Lösung dürfen keine koordinierenden Moleküle wie z.B. Spuren von Wasser vorhanden sein, da sie Verbindungen mit den Lewis-Paaren eingehen und diese dann nicht mehr für eine Reaktion mit Wasserstoff zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund ist bei der Wahl des Lösungsmittels darauf zu achten,

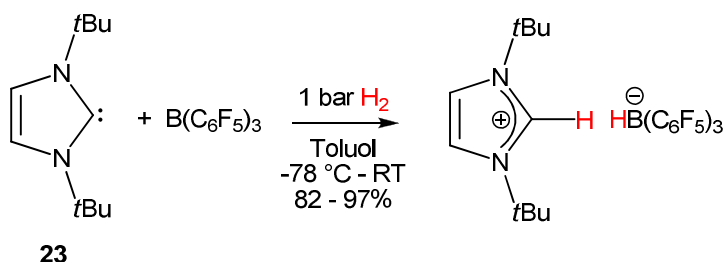
dass es nichtkoordinierend ist. Hierzu eignen sich i.A. (halogenierte) Aromaten und Alkane.

- Die kombinierte Lewis-Aktivität der Lewis-Zentren muss ausreichend hoch sein, um in einer push-pull-Manier das Wasserstoffmolekül heterolytisch spalten zu können.
- Aufgrund dieser hohen Lewis-Aktivitäten besitzen die eingesetzten Moleküle sehr hohe Reaktivitäten, so dass auch weitere unerwünschte Reaktionen untereinander auftreten können. Dadurch entstehen in den meisten Fällen neue Stoffe, die keine ausreichende Lewis-Aktivität für die H<sub>2</sub>-Spaltung aufweisen. Aus diesem Grund sollten alle Lewis-Paare auf solche Reaktionen hin überprüft werden, bevor sie als aussichtsreiche Kandidaten für die Wasserstoffaktivierung dargestellt werden.

### 2.1.4 Verwandte Systeme zur Wasserstoffspaltung

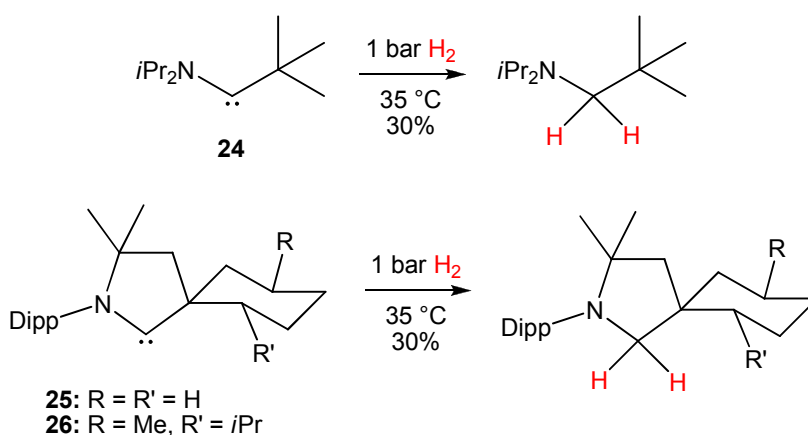
In Kapitel 2.1.3 wurde Wasserstoff immer mit Hilfe eines Atoms der Gruppe 15 und eines Borans aktiviert. Goddard et al. gelang es 2010 jedoch mit der niedrigvalenten Kohlenstoffverbindung (C<sup>0</sup>) Hexaphenylcarbodiphosphoran (Ph<sub>3</sub>P=C=PPh<sub>3</sub>) und **BCF** in Lösung bei -78 °C und anschließender Erwärmung auf RT H<sub>2</sub> zu aktivieren. Das Produkt [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>CH]<sup>+</sup>[HB(BC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> wurde in 91%iger Ausbeute erhalten.<sup>[137]</sup>

2008 fanden die Arbeitsgruppen um Tamm<sup>[138, 139]</sup> und Stephan<sup>[140]</sup> zur gleichen Zeit, dass auch spezielle *N*-heterozyklische Carbene in Kombination mit **BCF** diese Reaktivität zeigen (Schema 2.19). Da **23** im Vergleich zu den zuvor besprochenen Elektronenpaardonatoren eine höhere Lewis-Basizität aufweist<sup>[101]</sup> und aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der *t*-Butylgruppen kein Donor-Akzeptor-Addukt mit **BCF** eingehen kann, unterstützen diese Ergebnisse das bisherige Konzept der FLPs.



**Schema 2.19:** Aktivierung von  $H_2$  mit einem Carben in Kombination mit **BCF**.

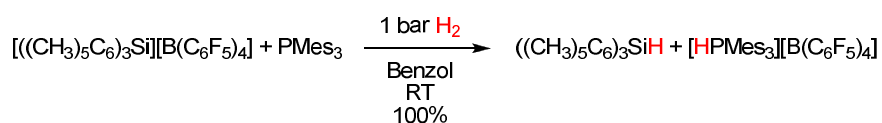
Ein Jahr zuvor konnten Bertrand et al. zeigen, dass die stabilen, zyklischen und azyklischen Alkylaminocarbene **24**, **25** und **26** in Lösung allein – ohne Einwirkung einer zusätzlichen LA – Wasserstoff aktivieren (Schema 2.20). Die Singulett-Carbene erreichen dies dadurch, dass sie im Vergleich zu **23** bei leicht erhöhter Nucleophilie viel elektrophiler sind. DFT-Rechnungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass Elektronendichte vom freien Elektronenpaar ( $sp^2$ ) eines Carbens in das antibindende Orbital des  $H_2$ -Moleküls verschoben wird. Hierdurch wird die H-H-Bindung kontinuierlich gelockert und das  $H_2$ -Molekül orientiert sich derart, dass die beiden Atome unterschiedlich weit vom C-Atom entfernt sind. Das H-Atom mit dem größeren Abstand erlangt im Laufe der Reaktion immer stärkeren hydridischen Charakter und greift schlussendlich nukleophil am Carben-Kohlenstoff an, wodurch dessen leeres Orbital (p) gefüllt wird. Somit kann von einer heterolytischen Spaltung des Wasserstoffmoleküls ausgegangen werden, obwohl zwei identische Bindungen entstehen.



**Schema 2.20:**  $H_2$ -Aktivierung mit Singulett-Carbenen. Die niedrigen Ausbeuten sind voraussichtlich auf Verunreinigungen durch Wasser zurückzuführen.

Laut einer theoretischen Studie sollten solche Reaktionen auch mit strukturverwandten Molekülen anderer Elemente der 14. Gruppe möglich sein.<sup>[141]</sup> Silylene sollten dabei sogar noch reaktiver als Germylene und Carbene sein, allerdings wird in der Literatur nur von einem Silylen berichtet, welches zwar  $\text{NH}_3$ , aber nicht  $\text{H}_2$  spalten kann.<sup>[142]</sup> Von einer Germaniumverbindung  $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$  ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp-C}_6\text{H}_3$ ) ist allerdings schon seit 2005 bekannt, dass sie in Lösung Wasserstoff bei 1 bar Druck und RT aktiviert.<sup>[143, 144]</sup> Als reaktive Spezies wurden in den Produktmischungen dabei Digermene, Digermane und primäre Germane identifiziert. Jung et al. vermuten aufgrund theoretischer Untersuchungen, dass der signifikante Singulett-Diradikal-Charakter des Grundzustands von Germaniumverbindungen dieser Art zumindest teilweise zur Wasserstoffaktivierung beiträgt.<sup>[145]</sup> 2011 konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff auch an Ge-Ge-Einfachbindungen aktiviert werden kann und zwar nicht nur in Lösung sondern auch in kristalliner Form.<sup>[146]</sup> Verschiedene strukturverwandte Zinnverbindungen zeigten ähnliche Reaktivitäten, allerdings wurden hier stets die reinen hydrierten Produkte erhalten, ohne dass Nebenreaktionen erkennbar waren.<sup>[147]</sup> Aufgrund von DFT-Rechnungen konnte diese erhöhte Reaktivität von Ge- im Vergleich zu Sn-Verbindungen auf die innerhalb der Gruppe 14 mit zunehmender Ordnungszahl ansteigende Stabilität der freien Elektronenpaare zurückgeführt werden.<sup>[148]</sup> Erst kürzlich gelang es Power et al. mit Hilfe einer carbenanalogen Zinnverbindung  $\text{SnAr}'_2$  ( $\text{Ar}' = 2,6\text{-Dipp-C}_6\text{H}_3$ ) Wasserstoff innerhalb von 2 h bei 65 °C und 1 bar Druck in Toluollösung zu aktivieren.<sup>[149]</sup> Dies ging jedoch stets mit einer Areneliminierung einher.<sup>[150]</sup>

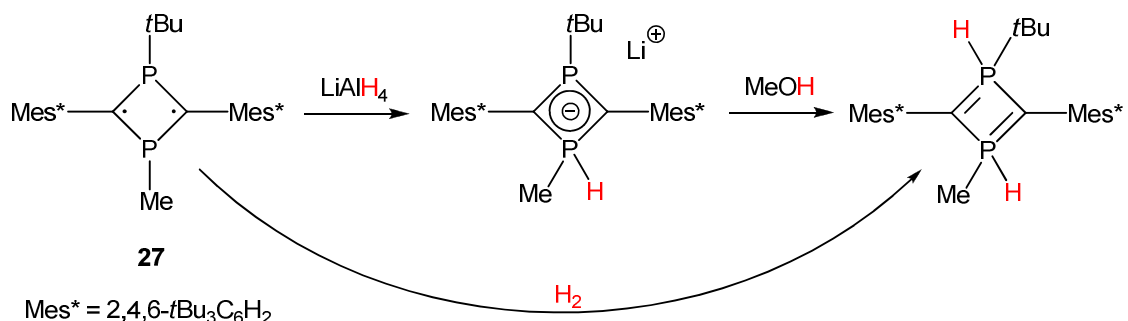
2011 konnten Müller et al. zeigen, dass nicht nur Borverbindungen in FLPs in der Lage sind, Wasserstoff zu aktivieren, sondern auch die extrem Lewis-sauren Silyliumionen. Sie verwendeten hierzu ein Triarylsilyliumion in Verbindung mit dem sterisch anspruchsvollen Trimesitylphosphan (Schema 2.21).<sup>[151]</sup>



**Schema 2.21:** Irreversible Wasserstoffaktivierung mit Hilfe eines Silyliumions und einem Phosphan.

Reaktionen von Wasserstoff mit Elementen der 13. Gruppe wurden schon mehrfach in einer Matrix unter kryogenen Bedingungen verfolgt.<sup>[152-155]</sup> Normalerweise ist hierfür eine photolytische Aktivierung notwendig. 2009 konnten Power et al. die Aktivierung von Wasserstoff mit niedervalenten Gallium(I)spezies der Art GaAr jedoch zum ersten Mal in Lösung bei RT und 1 bar Druck beschreiben.<sup>[156]</sup> Die Reaktion verläuft innerhalb von 3 h bei guten Ausbeuten und es scheint sich um eine einfache Addition des H<sub>2</sub>-Moleküls an das Gallium zu handeln, allerdings ist der genaue Mechanismus noch ungeklärt.

Die Arbeitsgruppen um Ito und Arduengo versuchen auf eine weitere Art, Wasserstoff zu aktivieren.<sup>[157]</sup> Hierzu dient ihnen Verbindung **27** mit seinem Singulett-Diradikal-Charakter als reaktives Molekül (Schema 2.22). In ersten Untersuchungen boten sie diesem nacheinander ein hydridisches H in Form von LiAlH<sub>4</sub> und dann ein protisches H (Methanol) an. **27** konnte somit erfolgreich hydriert werden und es gelang sogar in ersten Experimenten, H<sub>2</sub> direkt zu aktivieren, allerdings verlief diese Reaktion nur bei hohen Drücken ohne nennenswerte Nebenreaktionen.



**Schema 2.22:** Modellhafte Aktivierung von Wasserstoff mit Hilfe eines Diradikals. Erste Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, dass H<sub>2</sub> auch direkt aktiviert werden kann.

### 2.1.5 Hydrierungen als Anwendungsbeispiel von FLPs

Die Reduktion von Iminen und Nitrilen ist eine der besten synthetischen Methoden, um sekundäre und primäre Amine darzustellen und besitzt heutzutage eine immense Bedeutung innerhalb der Industrie zur Produktion von Pharmazeutika und Feinchemikalien.<sup>[158-160]</sup> Für den Großteil der Hydrierungen werden heterogene Katalysatoren wie Pd/C oder Pt/C verwendet, da sie oftmals die kostengünstigste Methode darstellen. In Fällen, in denen milde Reaktionsbedingungen, Toleranz

gegenüber funktionellen Gruppen oder spezielle Chemoselektivitäten benötigt werden, erweisen sich diese heterogenen Systeme jedoch häufig als unbrauchbar.<sup>[161]</sup> FLPs stellen daher vielversprechende Kandidaten für diese speziellen Aufgaben dar, da sie sich als effiziente Katalysatoren für die Hydrierung ausgewählter Substrate erwiesen. 2007 konnte dies erstmals anhand von Iminen, Aziridinen und geschützten Nitrilen gezeigt werden (Tabelle 2.3).<sup>[162, 163]</sup> Die Reaktionsbedingungen, unter denen die Reduktionen katalytisch und nicht nur stöchiometrisch ablaufen, hängen dabei entscheidend von dem sterischen Anspruch der Substrate bzw. Produkte ab. Je geringer dieser ist, desto stärkere Donor-Akzeptor-Komplexe bilden sich mit dem jeweiligen Boran. Dadurch wird der Katalysator unreaktiv bzgl. der H<sub>2</sub>-Aktivierung und es sind höhere Temperaturen und H<sub>2</sub>-Drücke notwendig, um das Gleichgewicht hin zum freien und damit aktiven Katalysator zu verschieben. Sind die gebildeten LA / LB-Addukte zu stark gebunden, so ist nur eine stöchiometrische Hydrierung möglich (Tabelle 2.3, Eintrag 3). Nitrile müssen aus diesem Grund mit Hilfe der sehr starken LA **BCF** geschützt werden, damit die Reaktion katalytisch wird. Dann läuft sie allerdings bis zum primären Amin ab und ein Zwischenprodukt mit einer C=N-Doppelbindung kann nicht identifiziert werden. Ein *N*-Arylaziridin konnte durch eine reduktive Ringöffnung katalytisch hydriert werden. Alle hier gefundenen katalytischen Hydrierungen haben einen lebenden Charakter.

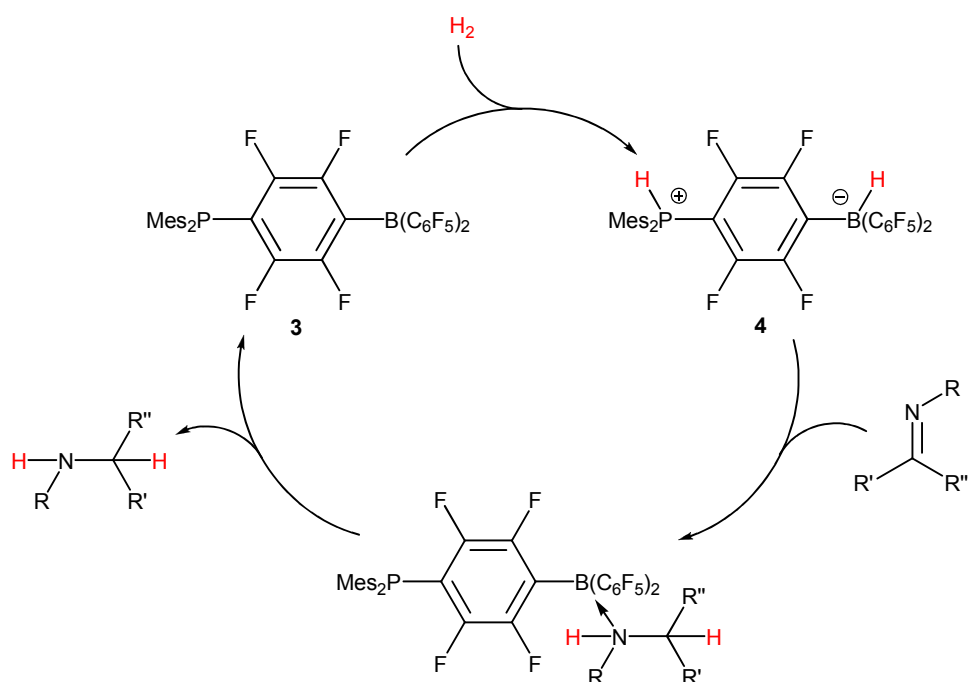


**Tabelle 2.3:** Katalytische Hydrierungen von Iminen, einem geschützten Nitril und einem Aziridin mit Hilfe von **4**.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Substrat	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1		1		79 <sup>[b]</sup>
2		10.5		97
3		48		5 <sup>[c]</sup>
4		46		57
5		24		75
6		1.5		98

[a] 5 mol-% Katalysator (**4**) bei 5 bar H<sub>2</sub> und 120 °C in Toluol. [b] Durchführung bei 80 °C und 1 bar H<sub>2</sub>. [c] Die Ausbeute wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

Um Einblicke in den Mechanismus zu erlangen, wurden unterschiedliche Substrate mit dem FLP Mes<sub>2</sub>PH(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**4**) hydriert. Elektronenärmere Imine (Tabelle 2.3, Eintrag 2) benötigen demnach eine längere Reaktionsdauer, höhere Temperatur und einen höheren Druck als elektronenreichere Imine (Tabelle 2.3, Eintrag 1). Dies bedeutet, dass bei gleicher Sterik die Basizität des Substrats geschwindigkeitsbestimmend ist. Somit wird die Reduktion voraussichtlich durch einen Protonenübertrag von P zu N initiiert und erst im Anschluss folgt der Angriff des Borhydrids am C. Der komplette angenommene Katalysezyklus ist in Schema 2.23 dargestellt.

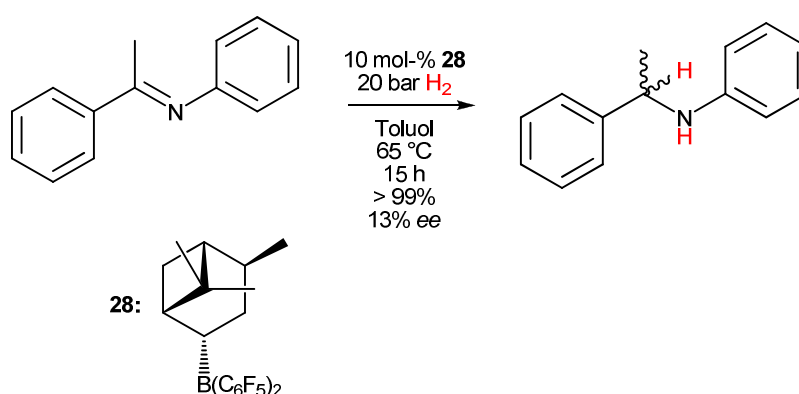


**Schema 2.23:** Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Iminhydrierung mit dem FLP 4.

Die Arbeitsgruppen um Klankermayer<sup>[164]</sup> und Stephan<sup>[165]</sup> fanden unabhängig voneinander, dass Imine und Aziridine in Kombination mit **BCF** (5 mol-%) FLPs bilden und somit Wasserstoff aktivieren können, wodurch eine rein **BCF**-katalysierte Reduktion mit  $\text{H}_2$  stattfindet. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass sie im Vergleich zu den mit 4 katalysierten Hydrierungen langsamer ablaufen, was besonders bei elektronenarmen Substraten deutlich wird. Zugabe katalytischer Mengen der sterisch anspruchsvollen LB  $\text{Mes}_3\text{P}$  (5 mol-%) beschleunigt die Reaktion. Dies wird damit erklärt, dass das stark basische Phosphin in Kombination mit **BCF**  $\text{H}_2$  aktiviert und anschließend Proton und Hydrid auf das Substrat übertragen werden. Auf diese Art können auch **BCF**-geschützte Nitrile reduziert werden, obwohl sie selbst nicht in der Lage sind, zusammen mit **BCF** Wasserstoff zu aktivieren. Später konnte gezeigt werden, dass auch N-heterozyklische Verbindungen<sup>[166]</sup> und Aniline<sup>[167]</sup> durch **BCF** katalysierte Hydrierungen unter milden Bedingungen zu aliphatischen Systemen reduziert werden.

Um in einem ersten Versuch die Möglichkeit zur asymmetrischen Hydrierung zu prüfen, wurde das (+)- $\alpha$ -Pinen-basierte Boran **28** als Katalysator in enantiomerenreiner Form eingesetzt (Schema 2.24).<sup>[164]</sup> Der erreichte Enantiomerenüberschuss von 13% bei

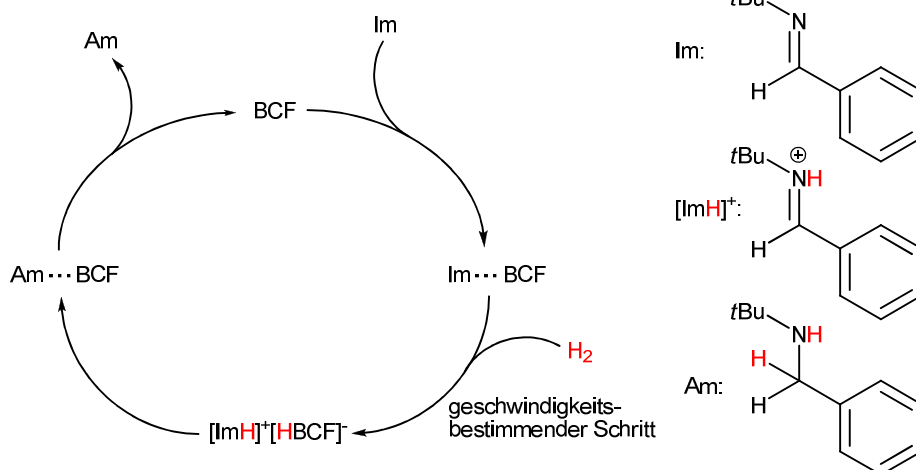
einer quantitativen Ausbeute ist zwar nicht besonders hoch, aber das Ergebnis lässt hoffen, dass asymmetrische Hydrierungen mit Hilfe optimierter chiraler FLPs als Katalysatoren in Zukunft möglich sein werden. In einer erst kürzlich erschienenen Publikation berichtet die Gruppe um Klankermayer von sehr erfolgreichen asymmetrischen Hydrierungen prochiraler Imine mit Hilfe enantiomerenreiner FLPs.<sup>[168]</sup> Bei Ausbeuten von 96% konnte das gewünschte Amin mit bis zu 83% *ee* erhalten werden.



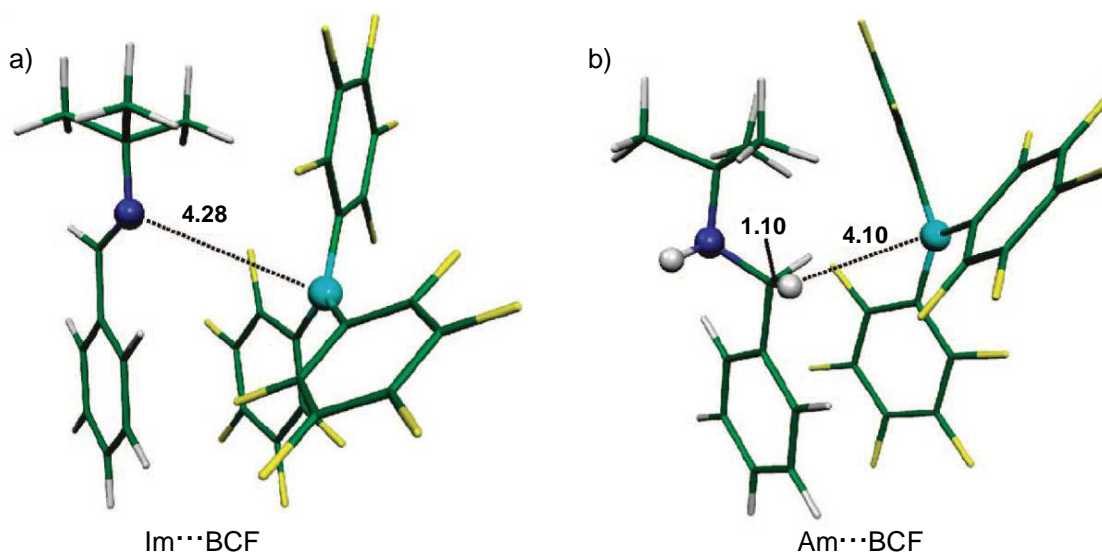
**Schema 2.24:** Erste asymmetrische Hydrierung mit einem chiralen Boran als Katalysator.

Um weitere Einblicke in den Mechanismus der **BCF**-katalysierten Hydrierung von sterisch gehinderten Iminen zu erlangen, führten Pápai et. al. quantenchemische Rechnungen durch.<sup>[169]</sup> Sie konnten dadurch den von Stephan et al.<sup>[164]</sup> vorgeschlagenen Katalysezyklus unterstützen (Schema 2.25). Hierbei bildet sich zwischen dem Imin und freiem **BCF** ein schwacher vororganisierter Komplex  $Im \cdots BCF$  aus, der ein  $H_2$ -Molekül aufspaltet. Die Spaltung ist mit einer freien Aktivierungsenergie von 69 kJ/mol der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Daraufhin findet die Reduktion des Substrats durch einen Hydridübertrag statt und der schwache Komplex  $Am \cdots BCF$  entsteht. Durch Dissoziation bildet sich freies **BCF**, welches erneut auf die oben beschriebene Weise reagieren kann. Interessanterweise kommen die im Mechanismus aller Wahrscheinlichkeit nach auftretenden koordinierten Komplexe  $Im \cdots BCF$  und  $Am \cdots BCF$  durch sekundäre Wechselwirkungen zustande (Abbildung 2.11). Diese setzen sich aus  $\pi$ - $\pi$ -Stacking,  $C-H \cdots \pi$ - und  $C-H \cdots F$ -Brücken zusammen. Bei fortschreitender Reaktion entsteht jedoch so viel freies Amin, dass sich das stabile

Donor-Akzeptor-Addukt zwischen Amin und Boran ausbildet ( $d(\text{N}\cdots\text{B}) = 1.69 \text{ \AA}$ ) und somit kein freies **BCF** mehr zur Verfügung steht. Um diese relativ starke Bindung zu brechen, sind weitere  $29 \text{ kJ/mol}$  notwendig, wodurch sich die effektive Aktivierungsenergie der katalytischen Gesamtreaktion auf  $98 \text{ kJ/mol}$  erhöht.



**Schema 2.25:** Theoretisch und experimentell vorgeschlagener Mechanismus zur **BCF**-katalysierten Hydrierung von sterisch gehinderten Iminen.



**Abbildung 2.11:** Strukturen der koordinierten Komplexe a) **Im...BCF** und b) **Am...BCF**. Alle Zahlen sind Abstandsangaben in  $\text{\AA}$ .<sup>[169]††</sup>

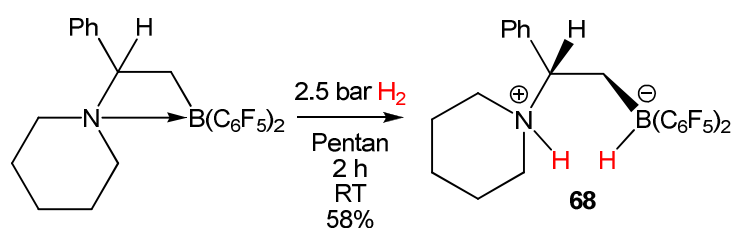
†† Reprinted (adapted) with permission from T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029. Copyright 2009 American Chemical Society.

Wird die zweizählige LA **18** (Schema 2.18) anstelle von **BCF** als Katalysator in der Iminhydrierung eingesetzt, so läuft diese Reaktion nach dem gleichen Mechanismus ab und beschleunigt sich lediglich leicht.<sup>[134]</sup> Es konnte experimentell gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei beiden LAs proportional zum H<sub>2</sub>-Druck ansteigt. In den Standardexperimenten fanden die Hydrierungen bei 15 bar und 120 °C unter Einsatz von 10 mol-% der LA statt. Die untersuchten Substrate, dazugehörige Reaktionszeiten und Ausbeuten bei Verwendung von **18** als Katalysator, können Tabelle 2.4 entnommen werden. Des Weiteren konnten diverse Substrate mit aktivierten Doppelbindungen (z.B. ein Enon, ein Enamin, Imine) mit Hilfe der starken Stickstoffbasen Chinuclidin oder DABCO und der sterisch anspruchsvollen LA B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mes selektiv hydriert werden.<sup>[136]</sup> Zudem gelang es auch, mit Hilfe des intramolekularen N / B-basierten Hydrierkatalysators **68** (Schema 2.26) Enamine zu reduzieren.<sup>[133]</sup>

**Tabelle 2.4:** Katalytische Hydrierungen von Iminen mit Hilfe von **18**.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Substrat	t [h]	Produkt	Umsatz [%]
1		1		> 99 <sup>[b]</sup>
2		1		> 99
3		1		78
4		6		< 5
5		1		> 99
6		1		> 99
7		1		> 99

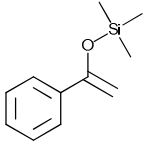
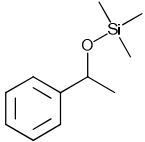
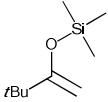
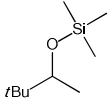
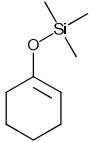
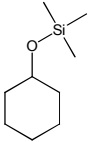
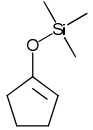
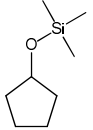


[a] 10 mol-% Katalysator (**18**) bei 15 bar H<sub>2</sub> und 120 °C in Benzol-D<sub>6</sub>. [b] Einsatz von 5 mol-% des Katalysators (**18**).

**Schema 2.26:** Synthese des intramolekularen N / B-basierten Hydrierkatalysators **68**.

Am Beispiel des Paares **6** / **BCF** (Schema 2.13) als Hydrierkatalysator konnte die Arbeitsgruppe um Erker zeigen, dass auch Vertreter aus der Substanzklasse der Silylenolether durch FLPs erfolgreich katalytisch hydriert werden.<sup>[122]</sup> Der Sauerstoff der Substrate ist dabei durch die **TMS**-Gruppe sterisch so sehr abgeschirmt, dass sich

keine dative O-B-Bindung ausbilden kann, die den Katalysator quenchen würde. Schon 2007 wurde berichtet, dass aus diesem Grund nur ein stöchiometrischer Hydridübertrag von einem mit Wasserstoff beladenen FLP auf Benzaldehyd stattfindet und die Reaktion auf dieser Stufe stehen bleibt.<sup>[129, 162]</sup> Die Hydrierungen der Silylenolether wurden mit 20 mol-% des FLPs **6** / **BCF** bei RT unter 2 bar H<sub>2</sub>-Druck für 20 h durchgeführt. Die eingesetzten Substrate und dazugehörigen Umsätze bzw. isolierten Ausbeuten sind in Tabelle 2.5 ersichtlich.

**Tabelle 2.5:** Katalytische Hydrierung verschiedener Silylenolether mit Hilfe des FLPs **6** / **BCF**.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Substrat	t [h]	Produkt	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>
1		20		> 99 (93)
2		20		> 99 (89)
3		20		> 99 (86)
4		20		> 99 (85)
5		20		16 / > 99 <sup>[c]</sup>

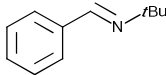
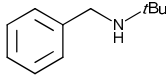
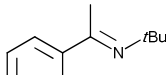
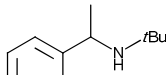
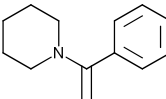
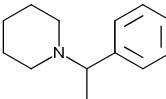
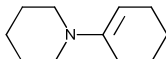
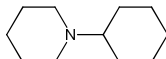
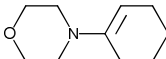
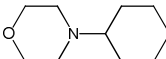
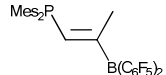
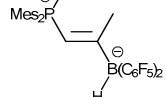
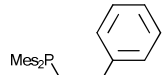
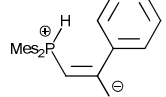
[a] 20 mol-% von **6** / **BCF** bei 2 bar H<sub>2</sub> und RT in Benzol-D<sub>6</sub>. [b] Umsätze wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt und isolierte Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

[c] Durchführung bei 60 bar H<sub>2</sub> für 3 h.

Anhand ausgewählter Imine konnte gezeigt werden, dass das intramolekulare Phosphoniumalkylhydroborat **15** einer der aktivsten metallfreien Hydrierkatalysatoren ist (Tabelle 2.6, Einträge 1 und 2).<sup>[170]</sup> Zudem konnten drei Enamine (Einträge 3 bis 5) und zwei sterisch gehinderte Phosphinoalkenylborane (Einträge 6 und 7), welche selbst keinen Wasserstoff aktivieren, in guten Ausbeuten katalytisch hydriert werden. Somit

erweitert sich die Gruppe möglicher Substrate FLP-katalysierter Hydrierungen um diese beiden Substanzklassen. Alle Reaktionen wurden bei 2.5 bar H<sub>2</sub> und RT in Toluol durchgeführt. Katalysatormengen, Reaktionszeiten und Ausbeuten sind Tabelle 2.6 zu entnehmen.

**Tabelle 2.6:** Katalytische Hydrierung von Iminen und Enaminen mit **15**.<sup>[a]</sup>

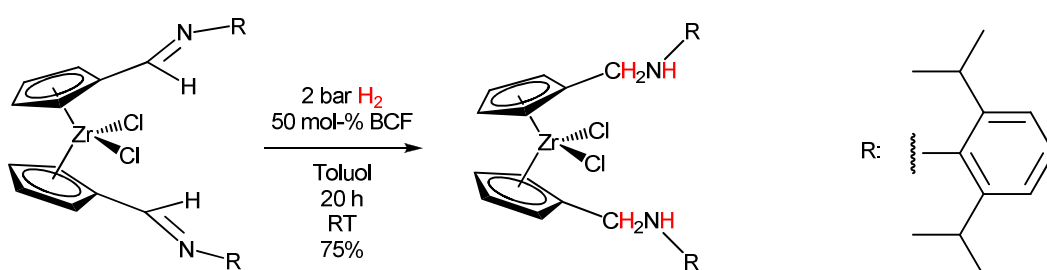
Eintrag	Substrat	Kat. [mol-%]	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1		20	0.75		87
2		5	1.5		70
3		10	20		99
4		5	20		88
5		3	20		78
6		10	4		70
7		10	4		80

[a] Alle Reaktionen fanden bei 2.5 bar H<sub>2</sub> und RT in Toluol statt.

2009 konnte wiederum die Gruppe um Erker ein weiteres Einsatzgebiet für FLPs erschließen.<sup>[125, 126]</sup> Hierbei diente **BCF** als Katalysator für die Iminhydrierung innerhalb eines äußerst sensiblen gewinkelten Metallocenkomplexes der 4. Gruppe (Schema 2.27). **BCF** eignet sich hierfür hervorragend, da es selektiv hydriert, ohne den restlichen Teil des Komplexes anzugreifen. Weiterhin konnten Dienamine innerhalb von Ferrocen- bzw. Zirkonocen-Gerüsten durch den intramolekularen Hydrierkatalysator **15** bei milden Bedingungen reduziert werden.<sup>[171]</sup> Diese Beispiele



verdeutlichen die zukünftige Bedeutung von FLPs in der organischen Chemie der funktionellen Gruppen: Auch wenn FLPs in einer Vielzahl von Reaktionen nicht katalytisch einsetzbar sind, da sie z.B. stabile Addukte mit dem Substrat bilden oder andere Reagentien bzw. Katalysatoren bekannt sind, die dasselbe Produkt generieren, ohne dass auf den strikten Ausschluss von Wasser geachtet werden muss, so stellen sie in speziellen Fällen doch äußerst effektive und selektive Hydrierkatalysatoren dar. Da FLPs bei milden Bedingungen hydrieren, ist auch die zerstörungsfreie Umsetzung hochsensibler Substrate möglich.



**Schema 2.27:** BCF-katalysierte Iminhydrierung eines sensiblen gewinkelten Zirconocens unter milden Bedingungen.

## 2.2 Wasserstoff als Energieträger

Der Wunsch und die Hoffnung, dass Wasserstoff in Zukunft die fossilen kohlenstoffbasierten Brennstoffe als Energieträger in der Automobilbranche ablöst, existiert schon seit mehreren Jahren. Gründe dafür gibt es viele, allerdings sind sie nicht Thema dieses Aufsatzes, weshalb nur die beiden im Vordergrund stehenden genannt werden: 1) Die Vorkommen an fossilen Brennstoffen sind begrenzt und sobald diese aufgebraucht sind, müssen alternative Energien genutzt werden. 2) Bei der Umsetzung von  $\text{H}_2$  mit  $\text{O}_2$  zur Energiefreisetzung entsteht ausschließlich Wasser, welches als unschädlich betrachtet wird, da allein durch Ozeane ca. 71% der Erdoberfläche davon bedeckt sind.<sup>[172]</sup> Im Gegensatz dazu wird bei der Oxidation von kohlenstoffbasierten Materialien stets  $\text{CO}_2$  freigesetzt, welches in seiner Eigenschaft als Treibhausgas wesentlich zur Klimaerwärmung beiträgt.<sup>[173]</sup>

Die Umstellung einer Gesellschaft, deren außerordentlich hohe Mobilität und Flexibilität schon seit 100 Jahren auf der Nutzung fossiler Brennstoffe fußt, kann ganz

offensichtlich nicht trivial sein und es sind etliche Herausforderungen zu bewältigen, bis dieses Ziel erreicht werden kann. Dieses Thema ist so umfassend, dass dessen Beschreibung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Es existieren jedoch zahlreiche Bücher, in denen der interessierte Leser viele Details hierzu erfahren kann.<sup>[174-177]</sup> Im Folgenden soll nur ein grober Überblick über die aktuellen Entwicklungen auf dem Gebiet der mobilen Wasserstoffspeicherung gegeben werden. Schwerpunktmäßig wird der Bereich der Amin- bzw. Phosphin-Boran-Addukte vorgestellt, da diese Ähnlichkeiten mit den in dieser Arbeit behandelten Systemen aufweisen.

### 2.2.1 Ziele der mobilen Wasserstoffspeicherung

Das U.S. DOE startete schon 2003 die „Hydrogen Fuel Initiative“. Diese verfolgt das Ziel, technische Voraussetzungen zu erfüllen, um eine mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen-basierte Automobilbranche konkurrenzfähig zur bestehenden mit fossilen Treibstoffen betriebenen Verbrennungsmotor-basierten zu machen. Hierzu wurden konkrete Meilensteine definiert, um einen klaren Weg vorzugeben und sie wurden seitdem von der wissenschaftlichen Gemeinschaft weltweit als Referenz herangezogen. Anhand der erlangten Erkenntnisse vieler Studien wurden diese Ziele 2009 überprüft und daran angepasst.<sup>[178]</sup> Auch heute noch bilden sie die Grundlage des 2011 aktualisierten „Hydrogen and Fuel Cells Program Plan“ und die wichtigsten sollen hier kurz aufgeführt werden.<sup>[179]</sup> Sie lassen sich grob in sechs Kategorien gliedern (Tabelle 2.7).

**Tabelle 2.7:** Grundlegende Zielvorgaben des DOE als technische Voraussetzungen für eine mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzellen-basierte Automobilbranche.<sup>[178, 180]</sup>

Kategorie	Zielvorgabe
Wasserstoffkapazität	- Reichweite einer Tankfüllung > 500 km
Kosten	- etwas mehr als aktuell <sup>[a]</sup>
Lebensdauer / Funktionsfähigkeit	- gleichbleibende Leistung über die gesamte Lebensdauer des Fahrzeugs - Betriebstemperaturen zwischen -40 und +60 °C
Wasserstoffbefüllungsfrequenz / -entladungsfrequenz	- vollständige Betankung < 3 min. - schnelle Verfügbarkeit von H <sub>2</sub> , so dass die Beschleunigung vergleichbar oder besser ist als bei aktuellen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren
Kraftstoffqualität	- Reinheit von H <sub>2</sub> > 99.97% <sup>[a]</sup>
Umwelt, Sicherheit und Gesundheit	- alle momentan gültigen Vorgaben für Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren sollen eingehalten werden

[a] Dieser Punkt wird zu einem späteren Zeitpunkt überarbeitet.

Die grundlegendste Vorgabe, die es auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung zu erfüllen gilt, ist die der Wasserstoffkapazität. Um diese zu erreichen, wurden unter Annahme verbesserter Brennstoffzellentechnologie konkrete Werte zur nutzbaren spezifischen Nettoenergie des gesamten Speichersystems errechnet. Zum gesamten Speichersystem gehört das Speichermedium; evtl. ein Katalysator; der Speichertank; Schnittstellen mit der Infrastruktur zur Betankung; Sicherheitsausstattung; Isolationsmaterial falls benötigt; evtl. notwendige Temperatur- bzw. Feuchtigkeitsregulierungsausstattung; alle Regler und Sensoren; jedes Gerät, das für die Speicherung des Wasserstoffs im jeweiligen Aggregatzustand nötig ist (z.B. Kompressoren, Pumpen, Filter) sowie Montageteile und Versorgungsschläuche.

Unter der „nutzbaren spezifischen Nettoenergie“ versteht man diejenige Menge an Energie, die auch wirklich für die Brennstoffzelle zur Verfügung steht. Dabei sind die Werte entweder auf das Gewicht oder das Volumen bezogen, allerdings müssen beide gleichzeitig erfüllt werden und sind somit gleich wichtig. Sie können Tabelle 2.8 entnommen werden, allerdings wird in der Literatur zumeist nur die Speicherkapazität in Gew.-% zitiert, vermutlich aufgrund der leichteren Messbarkeit dieses Wertes.

**Tabelle 2.8:** Konkrete Zielvorgaben des DOE zur spezifischen Speicherkapazität von mobilen H<sub>2</sub>-Speichersystemen zum Einsatz in Fahrzeugen.<sup>[178]</sup>

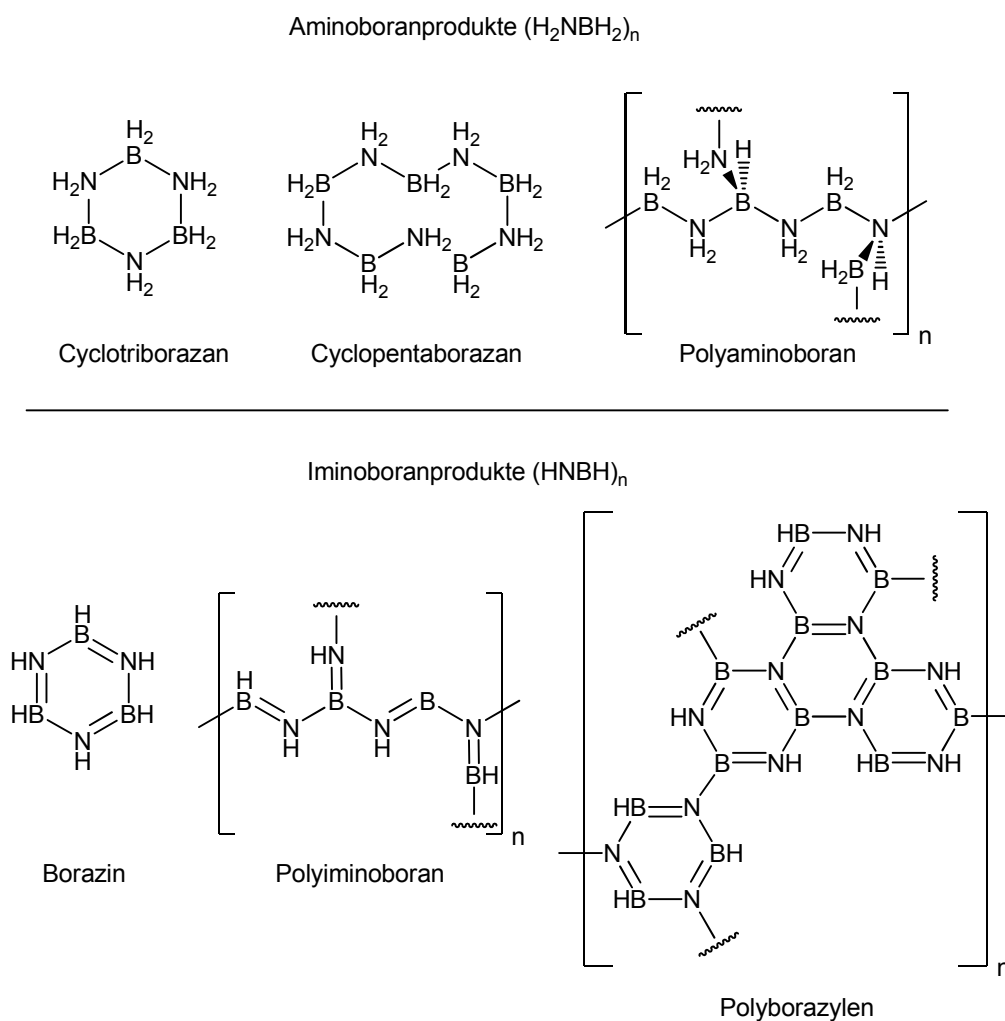
Jahr	gravimetrische H <sub>2</sub> -Speicherkapazität		volumetrische H <sub>2</sub> -Speicherkapazität	
	[kWh/kg System]	[kg H <sub>2</sub> /kg System]	[kWh/L System]	[kg H <sub>2</sub> /L System]
2010	1.5	0.045	0.9	0.028
2015	1.8	0.055	1.3	0.040
final	2.5	0.075	2.3	0.070

### 2.2.2 H<sub>2</sub>-Speicherung am Beispiel von Amin-Boran-Addukten

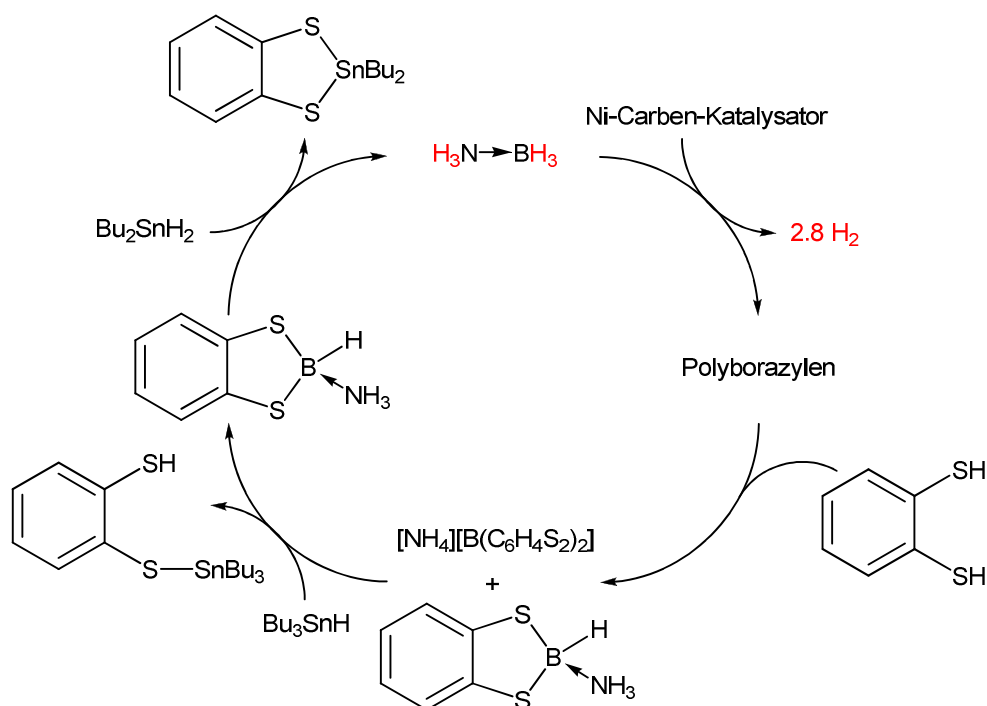
Um diese Ziele zu erreichen, wurden die unterschiedlichsten Systeme untersucht. Gläserne Mikrokugeln, die mit Wasserstoff gefüllt werden und diesen wieder abgeben können oder Eishydrate, in deren Struktur H<sub>2</sub> eingeschlossen ist und bei Erwärmung wieder freigesetzt wird, sind nur zwei exotischere. Grob können die zahlreichen Ansätze in zwei Klassen eingeteilt werden: physikalische und chemische Speicherung. Zur ersten zählen Komprimierung, Verflüssigung, (Kryo-)Adsorption an Zeolithen, Kohlenstoffmaterialien, mikroporösen Polymeren und Metal-Organic Frameworks; das zweite Gebiet umfasst unterschiedliche Klassen von Metallhydriden (vornehmlich der Leichtmetalle), Kohlenwasserstoffe, Methanol, Amid- / Imidsysteme und Amin-Boran-Addukte. Besonders aussichtsreich erscheinen momentan Ameisensäure und Hydrazin.<sup>[181, 182]</sup> Der interessierte Leser kann sich in aktuellen Übersichtsartikeln eingehender über diese Systeme informieren.<sup>[183-185]</sup> An dieser Stelle sollen nur einige ausgewählte Entwicklungen im Bereich der Amin-Boran-Addukte eingehender behandelt werden.

Auf diesem Gebiet ist Ammoniumboran (H<sub>3</sub>N→BH<sub>3</sub>) eines der am besten untersuchten Systeme, weil es aufgrund der geringen Atommassen von N und B eine hohe gravimetrische Kapazität an Wasserstoff (19.6 Gew.-%) besitzt.<sup>[186]</sup> Die H<sub>2</sub>-Abgabe kann auf unterschiedliche Arten induziert werden: durch das Anion H<sub>2</sub>NBH<sub>3</sub><sup>-</sup>, thermisch, säurekatalysiert und metallkatalysiert.<sup>[187]</sup> Dabei variieren die Geschwindigkeit und der Grad der Freisetzung ebenso stark wie die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Allen Umsetzungen ist jedoch gemein, dass sich oligomere, polymere und ringförmige Moleküle mit mehreren neuen N-B-Einfach- und Doppelbindungen bilden (Abbildung 2.12). Um die Reaktionen reversibel und damit

wirtschaftlich tragbar zu machen, müssen diese Bindungen gebrochen werden und zu Ammoniumboran umgesetzt werden. Den bis dato wahrscheinlich besten synthetischen Weg zur Lösung dieses Problems stellten Davis et al. in ihrer kürzlich erschienen Publikation vor, in der sie die Regenerierung von Polyborazylen zeigen konnten.<sup>[188]</sup> Dies ist das Hauptprodukt der zur Zeit vollständigsten Dehydrierung von Ammoniumboran, bei der unter Zugabe eines Nickel-Carben-Katalysators bei 60 °C innerhalb von 3 h 2.8 Äquivalente Wasserstoff freigesetzt werden.<sup>[184, 189]</sup> Um das gebildete Polyborazylen zu recyceln, geben Davis et al. in einem ersten Schritt 1,2-Benzoldithiol hinzu, gefolgt von Bu<sub>3</sub>SnH und anschließender Reduktion mit Bu<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> (Schema 2.28). Bei ihrer ersten Durchführung dieser Eintopfsynthese erreichten die Autoren eine Gesamtausbeute von 67% an isoliertem Ammoniumboran.

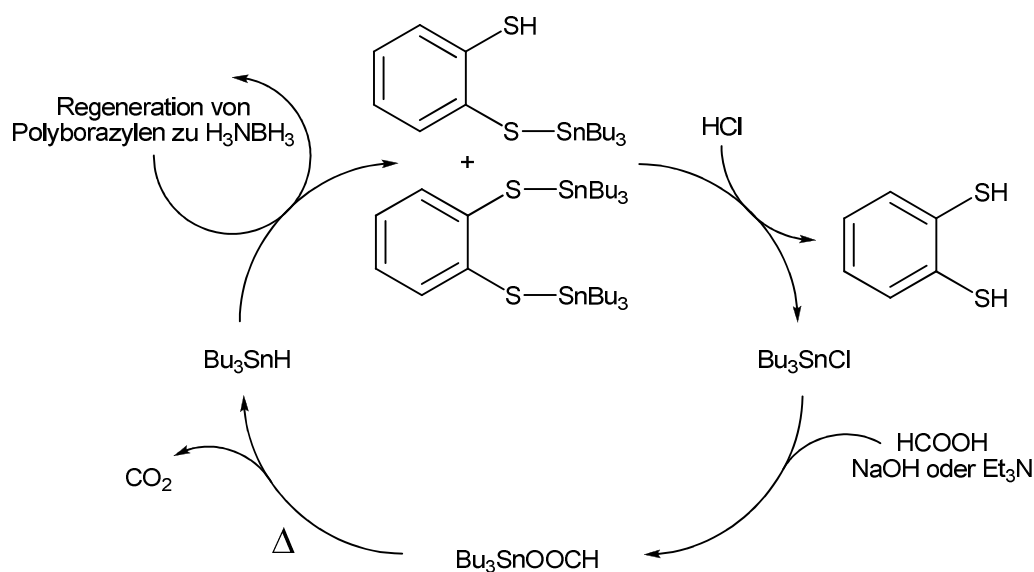


**Abbildung 2.12:** Ausgewählte Produkte bei Dehydrierungen von Ammoniumboran.



**Schema 2.28:** Katalytische Dehydrierung von Ammoniumboran mit anschließender Regeneration des gebildeten Polyborazylen.

In einer darauffolgenden Veröffentlichung wurde zur Regeneration von Polyborazylen ausschließlich  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  als Zinnkomponente eingesetzt, so dass nur die beiden in Schema 2.29 dargestellten Zinnthiolate als Abfall anfielen.<sup>[190]</sup> Diese konnten unter Einsatz billiger Verbindungen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HCOOH}$  und  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wieder in die Ausgangssubstanzen 1,2-Benzoldithiol (Ausbeute nicht bestimmt) und  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  (52% isolierte Gesamtausbeute) rücküberführt werden. Geht man davon aus, dass die Wiederaufbereitungen von Polyborazylen und den dabei anfallenden Zinnthiolaten zu höheren Ausbeuten hin optimiert werden können, so stellen beide Reaktionszyklen in Kombination einen vielversprechenden Ansatz zu Ammoniumboran als recyclebarem Wasserstoffspeicher dar. Jedoch kann nicht verschwiegen werden, dass dies ein aufwendiges und damit teures Verfahren unter Schutzgasatmosphäre mit vielen Zwischenschritten, giftigen Substanzen und dem Einsatz trockener organischer Lösungsmittel darstellt. Wünschenswert wäre deshalb eine Verbindung, die  $\text{H}_2$  einerseits leicht abgeben, aber andererseits  $\text{H}_2$  direkt wieder aufnehmen kann – steuerbar über die vorherrschenden Bedingungen (z.B. An- / Abwesenheit eines Katalysators, Druck, Temperatur).

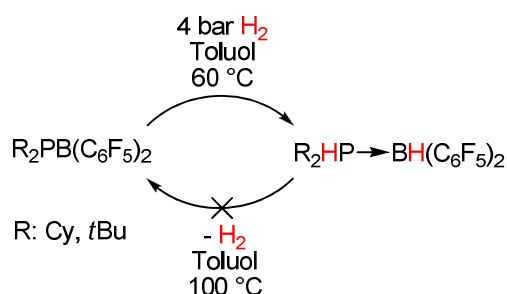


**Schema 2.29:** Als Abfall bei der Regeneration von Polyborazylen anfallende Zinnthiolatverbindungen werden wieder zu den ursprünglich eingesetzten Reagenzien umgesetzt.

Die Fragestellung, ob Amin-Boran-Addukte, die  $\text{H}_2$  reversibel abgeben, prinzipiell existieren können, untersuchten Manners et al. mit Hilfe von DFT-Rechnungen.<sup>[191]</sup> Es wurde eine Vielzahl von Addukten betrachtet und aufgrund der berechneten thermodynamischen Werte für die Dehydrierungsreaktionen auf deren Reversibilität geschlossen. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass elektronenschiebende Substituenten am N und elektronenziehende Reste am B nötig sind, um ein Amin-Boran-Addukt reversibel in der  $\text{H}_2$ -Speicherung einsetzen zu können. Dabei sollten die Substituenten nicht zu klein sein, da sonst ungewollte Dimerisierungen der durch Dehydrierung gebildeten Aminoborane auftreten könnten und somit die Reversibilität der  $\text{H}_2$ -Freisetzung verhindern. Vorschläge für aussichtsreiche Addukte sind:  $\text{Me}_2\text{HN} \rightarrow \text{BH}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Me}_2\text{HN} \rightarrow \text{BH}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{F}_2\text{HN} \rightarrow \text{BH}(\text{CF}_3)_2$ . Erste Experimente zeigen jedoch, dass auch bei diesen Systemen keine Reversibilität gegeben ist.<sup>[192]</sup>

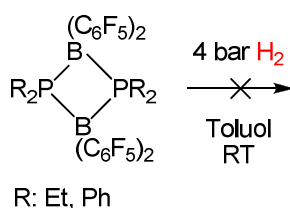
Von diesen Resultaten ließen sich Stephan et al. inspirieren und kurze Zeit später synthetisierten sie zwei Phosphinborane  $\text{R}_2\text{PBR}'_2$  mit den geforderten Eigenschaften: Cyclohexyl- bzw. *t*-Butylgruppen als elektronenschiebende und sterisch anspruchsvolle Substituenten am P und gleichzeitig große, elektronenarme  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe am B.<sup>[127]</sup> In der Tat nehmen diese Verbindungen in Toluollösungen ein Äquivalent  $\text{H}_2$  innerhalb von

48 h bei 4 bar und 60 °C auf und es bilden sich die entsprechenden Phosphin-Boran-Addukte  $R_2HP \rightarrow BH(C_6F_5)_2$  (Schema 2.30). Diese Reaktion ist allerdings stark exotherm (-180 kJ/mol) mit einer Aktivierungsenergie von ca. 92 kJ/mol und somit konnte erwartungsgemäß der chemisch gebundene Wasserstoff im Experiment bei erhöhter Temperatur (100 °C) nicht abgegeben werden. Diese Verbindungen sind somit nicht für die reversible Wasserstoffspeicherung geeignet, zudem sie selbst ohne Lösungsmittel auch eine viel zu geringe gravimetrische Kapazität (0.3 bzw. 0.4 Gew.-%) aufweisen, um wirtschaftlich interessant zu sein.



**Schema 2.30:** Aufnahme von  $H_2$  an Phosphinboranen. Bei erhöhter Temperatur geben die gebildeten Phosphin-Boran-Addukte den Wasserstoff jedoch nicht wieder ab.

Wie genau die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Phosphinborane aufeinander abgestimmt sein müssen, zeigt Schema 2.31: Durch den Einsatz von Ethyl- bzw. Phenylgruppen am P kommt es zur Dimerisierung und Wasserstoff kann nicht mehr unter milden Bedingungen aufgenommen werden.



**Schema 2.31:** Phosphinborane mit kleineren Substituenten am P dimerisieren und können dadurch keinen Wasserstoff mehr aktivieren.



### 3 Problemstellung

Der Autor dieser Dissertation führte bereits in seiner vorangegangenen Diplomarbeit theoretische Berechnungen zur Polarisierbarkeit von Wasserstoff durch. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass stark polarisierende Gruppen räumlich voneinander distanziert werden müssen, um eine hohe Ladungstrennung im H<sub>2</sub>-Molekül zu erreichen.<sup>[193]</sup> 2006 beschrieben Stephan et al. dann erstmalig ein auf Phosphor und Bor basierendes und somit metallfreies FLP, welches H<sub>2</sub> bei milden Bedingungen aktivieren kann.<sup>[72]</sup> Das Konzept der FLPs erscheint äußerst interessant, da es den in der Diplomarbeit erarbeiteten Ansatz von räumlich getrennten polarisierenden Gruppen aufgreift. Daraus ergibt sich die Fragestellung, ob FLPs entwickelt werden können, die nicht nur H<sub>2</sub> spalten, sondern auch aktive und selektive Hydrierkatalysatoren darstellen. Dies stellt das Hauptziel der vorliegenden Arbeit dar.

Im Einzelnen wird untersucht, ob neben Phosphor auch andere Elektronenpaardonatoren wie Sauerstoff und Stickstoff als LBs zur Wasserstoffaktivierung eingesetzt werden können. Dies ist von besonderem Interesse, da beide Elemente im Gegensatz zum Phosphor der zweiten Periode zuzuordnen sind und somit ihre d-Orbitale energetisch zu hoch liegen, um an chemischen Reaktionen teilnehmen zu können. Somit eröffnen diese Elementsubstitutionen einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion: Gelingt die Wasserstoffaktivierung mit O- bzw. N-haltigen Basen, so ist dies auf Interaktionen von s- und p-Orbitalen zurückzuführen. Folglich wären d-Orbitale zumindest in den betrachteten Fällen nicht an der Reaktion beteiligt. Besonders vielversprechend erscheint der Einsatz von Stickstoffbasen, da diese im Vergleich zu den korrespondierenden Sauerstoffverbindungen stärkere basische Eigenschaften besitzen.

Im Speziellen werden verschiedene Ether als O-haltige und Amine als N-haltige LBs in Kombination mit **BCF** als starke und sterisch anspruchsvolle LA in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln jeweils alleine und in Gegenwart von H<sub>2</sub> studiert. Zusätzlich wird der Einfluss sterischer und elektronischer Effekte auf die Wasserstoffaktivierung durch Variation der Substituenten untersucht.

Auf Basis der zuvor erlangten Erkenntnisse wird ein aktiver metallfreier Hydrierkatalysator mit  $H_2$  als Wasserstoffquelle entwickelt. Um Hinweise auf den Mechanismus der katalytischen FLP-basierten Hydrierung und die Limitierungen dieser Reaktion zu erlangen, wird die Umsetzung unterschiedlicher Substrate studiert.

Auch für die Erforschung neuartiger Materialien zur Wasserstoffspeicherung ist die Aktivierung von  $H_2$  mit Hilfe N- und B-haltigen Systemen von großem Interesse. Auf diesem Gebiet repräsentieren wasserstoffreiche Verbindungen mit den leichten Elementen Bor und Stickstoff aussichtsreiche Kandidaten, jedoch stellt die Regeneration der verbrauchten Materialien bis heute ein großes Problem dar. Aus diesem Grund wird die Struktur eines intramolekularen FLP, welches den aktivierten Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und / oder vermindertem Druck wieder abgibt, im Festkörper und in Lösung mit einer Vielzahl unterschiedlicher Methoden untersucht und schließlich charakterisiert. Auf Basis der Ergebnisse wird diskutiert, welche Faktoren die Reversibilität der Reaktion beeinflussen und es werden Rückschlüsse für das Design reversibler N-B-haltiger Wasserstoffspeicher gezogen. Zusammenfassend bilden die Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit die Grundlage zur Entwicklung hochselektiver und -aktiver metallfreier Hydrierkatalysatoren und gleichzeitig neuartiger reversibler  $H_2$ -Speichermaterialien – jeweils basierend auf den leichten Elementen N und B.

## 4 Eigene Ergebnisse

### 4.1 Reaktivitäten neuartiger FLPs

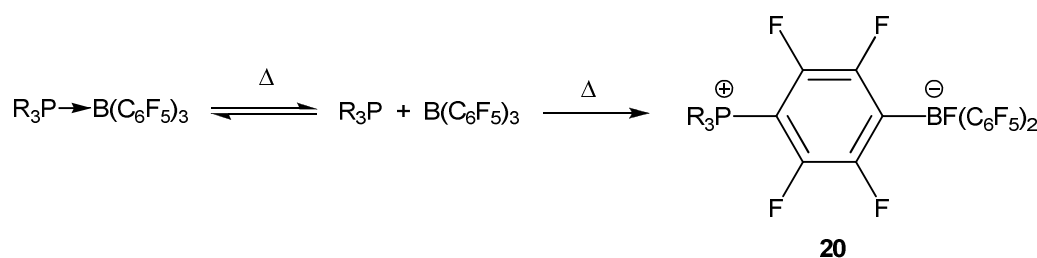
In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen neuartiger FLPs im Hinblick auf Reaktivitäten untereinander und bezüglich  $H_2$  diskutiert. Im Speziellen handelt es sich dabei um N- und O-haltige LBs in Kombination mit **BCF**. Zunächst wird ein kurzer Literaturüberblick über die Bedeutung und Reaktivität von **BCF** gegeben.

#### 4.1.1 BCF

**BCF** wurde in den 60er Jahren erstmals synthetisiert und beschrieben, fand aber in den kommenden Jahren kaum Beachtung.<sup>[94-98]</sup> Dies änderte sich schlagartig, als 1991 die ersten Berichte zur Verwendung dieser sehr starken LA<sup>[194]</sup> als Aktivator von Metallocenalkylen der 4. Gruppe in der Olefinpolymerisation erschienen.<sup>[195]</sup> Anschließend forschten viele Gruppen auf diesem Gebiet und es wurden eine ganze Reihe neuer Perfluorarylborane entwickelt.<sup>[196-201]</sup> Verbindungen dieser Substanzklasse erwiesen sich als außerordentlich effiziente Cokatalysatoren, so dass **BCF** schon bald zu einem wichtigen Reagenz für die Industrie wurde.<sup>[202]</sup> Damit wurde das Boran für jedermann verfügbar und seine Eigenschaften immer besser erforscht. **BCF** ist ungefähr genauso acide wie  $BF_3$  und stellt damit eine der stärksten LAs dar, besitzt aber gleichzeitig keine reaktiven B-F-Bindungen und damit auch nicht die Probleme, die üblicherweise damit einhergehen, wie z.B. die Hydrolyseanfälligkeit.<sup>[203]</sup> Es liegt auf der Hand, dass **BCF** mit fast allen Molekülen, die auch nur wenig Lewis-basisch sind, Donor-Akzeptor-Komplexe ausbildet. In Lösung liegt das Gleichgewicht aufgrund der hohen Säurestärke meist auf der Seite der Komplexe, wobei diese oft hochdynamisch sind, so dass der Austausch häufig auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden kann.<sup>[113, 114, 199, 204, 205]</sup> Sogar geringste Mengen an Wasser werden von dem Boran in Lösung abgefangen und auch mit folgenden Substanzklassen werden u.a. Addukte gebildet: Phosphine, Amine, Imine, Nitrile, Isonitrile, Ester, Amide, Aldehyde, Ketone,

Ether, Thioether, *N*-Heterozyklen. In den meisten Fällen konnten diese auch kristallisiert und anschließend röntgenographisch untersucht werden.

Neuere Untersuchungen zu Phosphin-**BCF**-Addukten in Lösung zeigen, dass sie bei erhöhter Temperatur eine Umlagerung eingehen können.<sup>[206, 207]</sup> Hierbei wird davon ausgegangen, dass der erste Schritt einen nukleophilen Angriff des freien Phosphins an ein *p*-C-Atom von **BCF** beinhaltet. Dieser wird von einem Fluoridtransfer zum Boratom gefolgt und es bildet sich schlussendlich irreversibel ein Zwitterion der Art **20** (Schema 4.1). Ob solch eine Umlagerung stattfinden kann, hängt von der Stabilität des Donor-Akzeptor-Komplexes ab: bei kleinen Substituenten (z.B. R = H, Me) liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, so dass keine weitere Reaktion auftreten kann. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten (z.B. R = *i*-Pr, Cy, Ph) verläuft die Umlagerung jedoch quantitativ. Sind die Reste zu groß (z.B. R = *t*-Bu), so ist das P-Atom nicht mehr nukleophil genug, um am C-Atom anzugreifen und es findet überhaupt keine Reaktion zwischen den Lewis-Paaren statt.

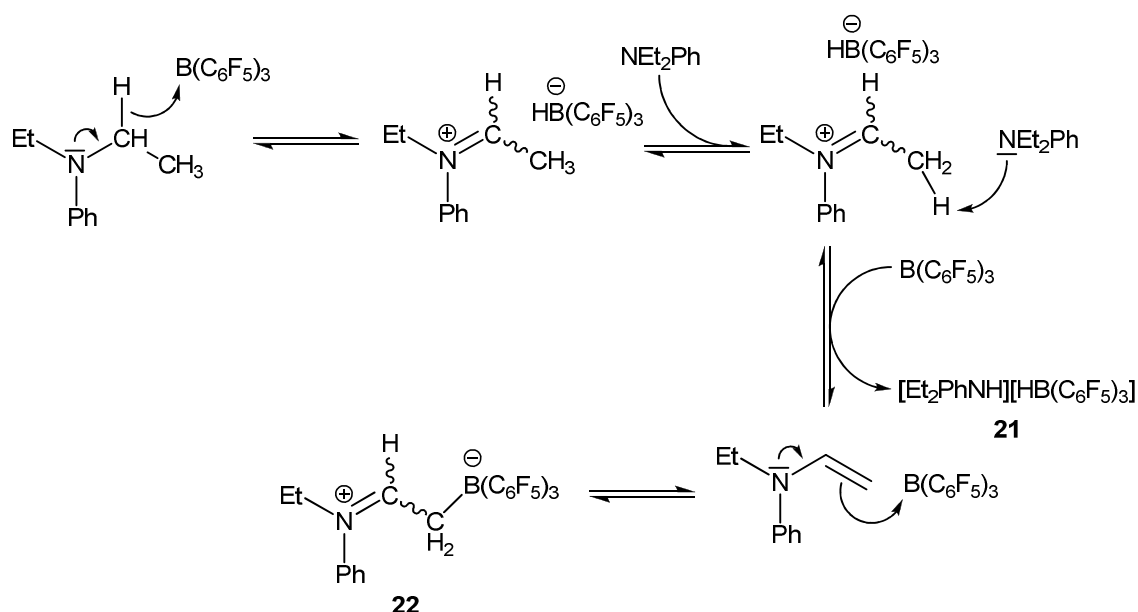


**Schema 4.1:** Thermische Umlagerung einiger Phosphin-**BCF**-Paare.

Es ist bekannt, dass **BCF** als Katalysator für Hydrosilylierungen von einer Vielzahl von Substraten eingesetzt werden kann.<sup>[208-217]</sup> Zur Klärung des Mechanismus untersuchten Warren Piers et al. die Hydrosilylierung von Carbonylfunktionen genauer und fanden, dass aller Wahrscheinlichkeit nach nicht das Substrat aktiviert wird, wie beim Einsatz anderer LAs, sondern dass **BCF** ein Hydrid am Si-Atom abstrahiert und somit das Silan aktiviert.<sup>[203, 218]</sup> Das Vorhandensein eines freien Silyliumions wurde zwar von Martin Oestreich et al. in einer späteren Untersuchung ausgeschlossen, jedoch kommt auch er zu dem Schluss, dass **BCF** über das H-Atom an das Silicium bindet, somit die Si-H-Bindung lockert und das Silan aktiviert.<sup>[219]</sup> In einer  $S_N2$ -Reaktion greift dann die Carbonylfunktion nukleophil am Si an und daraufhin folgt der Hydridübertrag vom

Boran auf das Substrat. Literaturbekannt ist jedoch, dass **BCF** ein Hydrid von neutralen Metallocenen<sup>[220]</sup> und von  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>[221]</sup> abstrahieren kann.

Basset et al.<sup>[222]</sup> und Resconi et al.<sup>[205]</sup> konnten zeigen, dass  $\alpha$ -ständige und damit aktivierte H-Atome in speziellen tertiären Aminen auf ähnliche Art und Weise von **BCF** abgespalten werden, so dass sich Salze bilden. Ist zudem ein H in  $\beta$ -Position vorhanden, so reagieren die Verbindungen sogar noch weiter (Schema 4.2). Ein weiteres Äquivalent Amin nimmt dabei besagtes H als Proton auf und es bildet sich das Salz der allgemeinen Form  $[\text{R}_3\text{NH}][\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  (**21**) und ein Enamin. Letzteres greift das Boran nukleophil an, so dass sich das Zwitterion der Form **22** bildet und im Gemisch mit **21** und den Edukten vorliegt. Diese Reaktion kann nur ablaufen, wenn das Donor-Akzeptor-Addukt der Ausgangsverbindungen schwach genug ist.



**Schema 4.2:** Mechanismus der Reaktion von **BCF** mit bestimmten tertiären Aminen, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -H-Atome besitzen.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass auch sterisch gehinderte Lewis-Paare stets daraufhin überprüft werden müssen, ob die beiden Reaktanden keine anderweitigen Reaktionen als die klassische Adduktbildung miteinander eingehen. Im Wesentlichen können diese ihren Ursprung in der nukleophilen Substitution der *p*-F-Atome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe oder in Hydridabstraktionen aktivierter H-Atome haben.

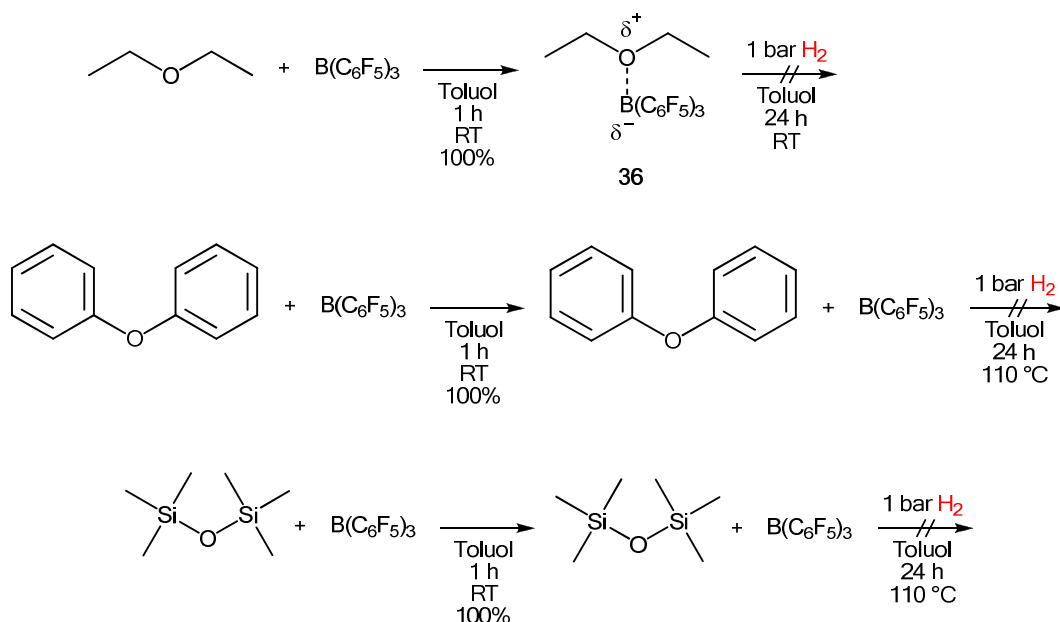
### 4.1.2 Ether in Kombination mit **BCF**

Der wohl am weitesten verbreitete Ether ist der Diethylether. Gibt man diesen gemeinsam mit einer stöchiometrischen Menge **BCF** in Toluol-D<sub>8</sub>, so bildet sich eine klare farblose Lösung. Anhand multinuklearer NMR-Spektroskopie ist leicht zu erkennen, dass sich das Lewis-Addukt **36** ausbildet (Schema 4.3): das breite Singulett im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist im Vergleich zum freien **BCF** um über 30 ppm hochfeldverschoben (27.29 ppm) und gleichzeitig ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Quartett der zum Sauerstoff benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen tieffeldverschoben (3.37 ppm) im Vergleich zum freien Diethylether (3.26 ppm). Dieses Addukt ist so stabil, dass sich die Spektren auch nach mehrmaligem Evakuieren und anschließender Zugabe von Wasserstoff nicht ändern. Dies lässt darauf schließen, dass H<sub>2</sub> in einer Lösung von Diethylether und **BCF** nicht aufgespalten werden kann, was aufgrund des geringen sterischen Anspruchs der Ethylreste am Sauerstoff zu erwarten war. Die LAs und LBs sind in keinster Weise „frustriert“ sondern bilden stattdessen eine starke Donor-Akzeptor-Bindung zwischen B und O aus, wodurch das Lewis-Paar wenig reaktiv ist. Diese dative Bindung ist sogar so stark, dass keine  $\alpha$ -H-Abstraktion durch die starke LA **BCF** auftritt.

Ein sterisch anspruchsvollerer Ether ohne Protonen in  $\alpha$ -Stellung stellt der Diphenylether dar. Dementsprechend sind auch keine Anzeichen von Adduktbildung in den unterschiedlichen multinuklearen NMR-Spektren von Toluol-D<sub>8</sub>-Lösungen stöchiometrischer Mengen Diphenylether und **BCF** zu erkennen: Die chemischen Verschiebungen aller Signale sind identisch zu entsprechenden Spektren der Reinsubstanzen. Nach mehrmaligem Evakuieren, anschließender Zugabe von Wasserstoff und Rühren über Nacht bei RT oder 110 °C ist allerdings keinerlei Aktivierung von H<sub>2</sub> zu erkennen. Vermutlich reicht die Lewis-Basizität des Diphenylethers hierzu nicht aus (Schema 4.3).

Hexamethyldisiloxan ist ein Ether der auch keine  $\alpha$ -ständigen Protonen aufweist, aber aufgrund des +M-Effekts der TMS-Gruppen stärker Lewis-basisch ist als Diphenylether. Gleichzeitig ist durch die TMS-Gruppen auch eine hohe sterische Abschirmung gewährleistet. Dementsprechend ist auch in den unterschiedlichen multinuklearen NMR-Spektren einer Lösung stöchiometrischer Mengen

Hexamethyldisiloxan und **BCF** in deuteriertem Toluol keine Adduktbildung ersichtlich: Alle Spektren weisen die identischen Charakteristika der Einzelspektren der Reinsubstanzen auf. Trotz erhöhter Lewis-Basizität von Hexamethyldisiloxan gegenüber Diphenylether ist jedoch auch hier bei wiederholter Evakuierung und anschließender H<sub>2</sub>-Zugabe keine Wasserstoffaktivierung anhand der NMR-Spektren nachzuweisen (Schema 4.3). Hierbei scheint auch eine erhöhte Temperatur keinen Einfluss zu haben und demzufolge ist hieraus zu schließen, dass auch Hexamethyldisiloxan eine zu geringe Lewis-Basizität besitzt, um in Gegenwart von **BCF** H<sub>2</sub> aktivieren zu können. Daraufhin wurden keine weiteren O-haltigen LBs untersucht. Die Fokussierung lag demnach bei den stärker Lewis-basischen Aminen.



**Schema 4.3:** Reaktion verschiedener Ether mit **BCF** und Verhalten bei anschließender Wasserstoffzugabe.

#### 4.1.3 Amine in Kombination mit **BCF** als FLPs

In einer ersten Untersuchung wurden Diphenylamin und eine stöchiometrische Menge von **BCF** in deuteriertem Benzol gelöst. Durch Vergleich der NMR-Spektren dieser Lösung mit denen der beiden Edukte wurde deutlich, dass sich ein LA / LB-Addukt gebildet hat. Insbesondere ist das Signal im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ( $\delta$  37.06 ppm) und das der *para*-ständigen Fluoratome im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ( $\delta$  -147.79 ppm) gegenüber den

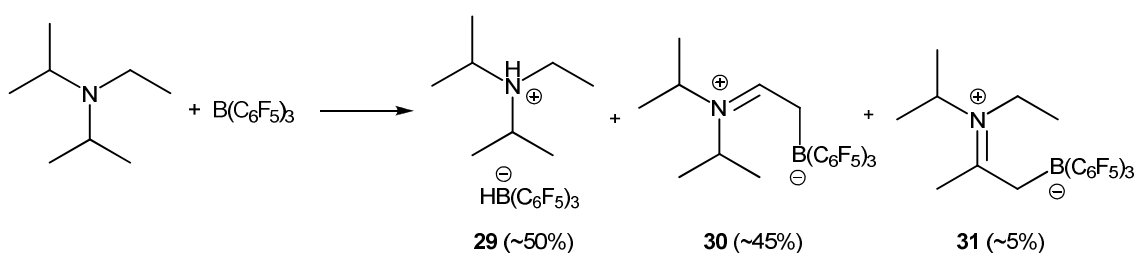
Edukten deutlich hochfeldverschoben, was auf ein vierfach koordiniertes B-Zentrum hinweist. Die Tieffeldverschiebung des N-gebundenen Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$  6.78 ppm) stützt diese Interpretation. Daraufhin wurde das Experiment in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei **RT** und erhöhter Temperatur (bis zu  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ; Lösungsmittel Toluol) durchgeführt, wobei jedoch keine Wasserstoffaktivierung stattfand. Dies lässt vermuten, dass der sterische Anspruch des LA-LB-Paares zu gering ist und somit die Donor-Akzeptor-Bindung zwischen Amin und Boran zu stabil ist. Hierdurch ist die Reaktivität gegenüber  $\text{H}_2$  zu gering, um dieses Molekül bei milden Bedingungen zu aktivieren. Die relativ geringe Basizität des phenylischen Amins könnte auch zu dieser geringen Aktivität beitragen.

Aus diesem Grund wurden in einem nächsten Versuch das sterisch wesentlich anspruchsvollere und zugleich basischere Amin *N*-Ethyl-diisopropylamin und **BCF** stöchiometrisch in deuteriertem Benzol gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Zuordnung erfolgte über ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, da hier die Signalvielfalt am geringsten ist. Alle drei Signale haben chemische Verschiebungen zwischen -13 und -25 ppm, was auf negativ geladene quartäre Borzentren schließen lässt. Ein scharfes Dublett bei -24.46 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{BH}}$  von 78 Hz deutet auf **29** hin, die beiden scharfen Singulets bei -14.22 bzw. -13.07 ppm auf **30** bzw. **31** (Schema 4.4). Zusätzlich wurden auch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufgenommen und sie stehen im Einklang mit dieser Interpretation, allerdings gelang es aufgrund der großen Signalvielfalt nicht, sie vollständig auszuwerten. Eine Reaktion dieser Art war erwartet und findet sich mit anderen Aminen mit Protonen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position bereits ausreichend untersucht und in der Literatur beschrieben.<sup>[205, 222]</sup> Es wurde trotzdem versucht,  $\text{H}_2$  bei 1 bar mit *N*-Ethyl-diisopropylamin und **BCF** in Benzol zu spalten und so **29** in annähernd 100% Ausbeute zu erhalten, doch weder bei RT noch bei  $110^\circ\text{C}$  in Toluol war dies möglich.<sup>[223]</sup> §§

---

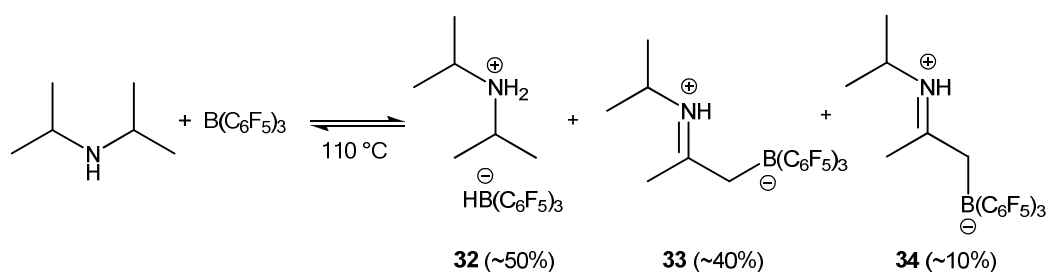
§§ Reproduced with permission from V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001. Copyright 2008 John Wiley and Sons.





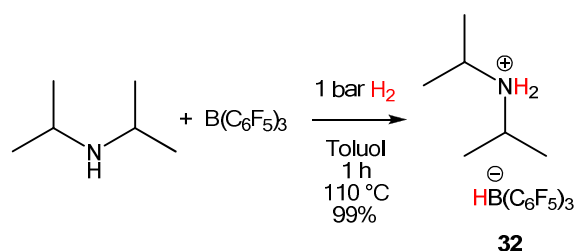
**Schema 4.4:** Reaktion von *N*-Ethyldiisopropylamin mit **BCF** in Benzol.

Daraufhin wurde die Reaktivität von Diisopropylamin und **BCF** in Argon- und in Wasserstoffatmosphäre untersucht. Unter Schutzgas wurden beide Reagenzien dazu in deuteriertem Benzol gelöst und nach 30-minütiger Rührzeit bei RT mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum konnten genau drei Signale mit einer 5:4:1-Intensitätsverteilung identifiziert werden, wobei das Dublett bei -24.10 ppm mit einer Kopplungskonstante von 78 Hz der Struktur **32** zuzuordnen ist. Die beiden weiteren Resonanzen, welche sehr nah beieinander liegen, sind auf die Iminiumzwitterionen **33** und **34** zurückzuführen (Schema 4.5). Hierbei ist das thermodynamisch stabilere *E*-Isomer **33** mit -13.37 ppm leicht hochfeldverschoben im Vergleich zum Singulett des *Z*-Isomers **34** (-12.95 ppm). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die N-gebundenen Protonen beider Verbindungen aufgrund der Breite des Signals bei 6.38 ppm nicht zu unterscheiden. Die breite  $\text{NH}_2$ -Resonanz von **32** hingegen ist deutlich weiter hochfeldverschoben bei 4.23 ppm. Auch die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren deuten auf die zuvor beschriebene Produktverteilung hin. Zwischenzeitiges Refluxieren der Lösung führt auch beim Wechsel zum höher siedenden Toluol als Lösungsmittel zu keiner Änderung der Produktzusammensetzung.



**Schema 4.5:** Reaktion von Diisopropylamin mit **BCF** in Toluol.

Eine Lösung von Diisopropylamin und **BCF** in Toluol verhält sich in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei RT zunächst gleich. Refluxiert dieses System jedoch 1 h lang, so wird Wasserstoff stöchiometrisch aktiviert und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bildet sich das farblose Salz **32** in 99%iger Ausbeute (Schema 4.6). Vermutlich sind die Konzentrationen des freienamins und des Borans hierfür bei RT zu niedrig und das Gleichgewicht in Schema 4.5 liegt zu stark auf der rechten Seite.



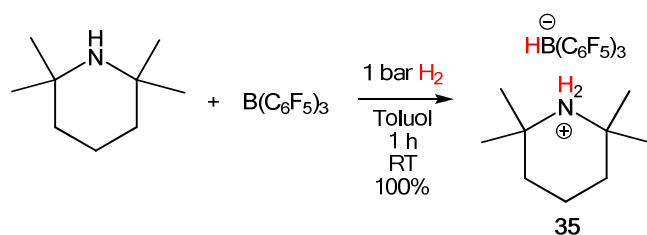
**Schema 4.6:** Heterolytische Spaltung von H<sub>2</sub> durch Diisopropylamin und **BCF**.

**32** konnte NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist das Kation ein breites Signal bei 4.37 ppm auf (NH<sub>2</sub>) und zusätzlich zeigt das Anion ein breites Quartett bei 3.63 ppm (BH) mit einer B-H-Kopplung von 73 Hz. Ergänzend dazu ist im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein Dublett bei -24.11 ppm zu erkennen und zudem steht die Differenz  $\Delta\delta_{p,m} = 3.93$  ppm der chemischen Verschiebungen der *para*- und *meta*-F-Atome im Einklang mit dem Vorhandensein eines vierfach koordinierten Borzentrums.<sup>[212, 224-226]</sup> Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse unterstützte die Formulierung von **32**, aber die mangelhafte Qualität der Kristalle verhinderte eine akzeptable Verfeinerung, da die Wasserstoffatome aufgrund nichtmeroedrischer Verzwilligung nicht lokalisiert werden konnten.

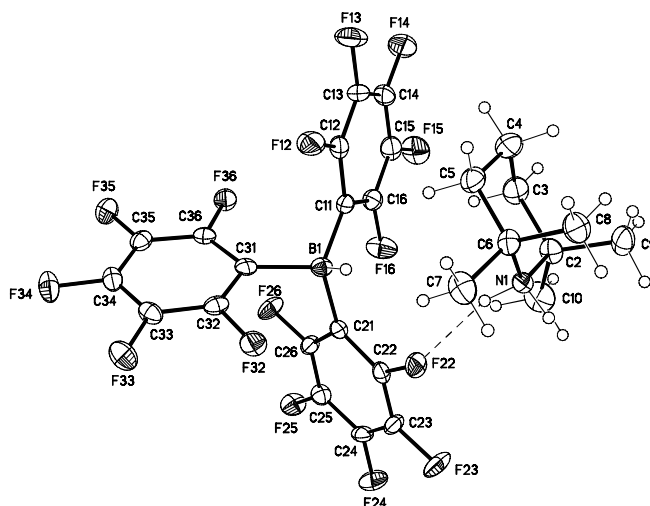
Um eine Reaktion der LB mit **BCF** von vornherein auszuschließen, wurde daraufhin **TMP** als Amin gewählt, welches sich einerseits durch hohe sterische Anforderungen aufgrund der vier Methylgruppen und andererseits durch Abwesenheit eines  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms auszeichnet. Zudem stellt **TMP** auch eine äußerst starke Aminobase dar. Bei stöchiometrischer Zugabe zu einer **BCF**-Lösung in Toluol ist zwar eine leichte Gelbfärbung zu erkennen, jedoch zeigen die NMR-Spektren der Mischung kaum einen Unterschied zu vergleichbaren Spektren der Reinsubstanzen, welche farblose Lösungen

bilden. Die NMR-Resonanz der NH-Gruppe ist in Mischungen mit **BCF** leicht zu niedrigerem Feld verschoben (0.38 ppm anstatt 0.30 ppm im freien **TMP**) und die Linienbreite des Singulett nimmt deutlich ab ( $\Delta\nu_{1/2} = 2.3$  Hz anstatt 21.5 Hz). Die blassgelbe Färbung kann deshalb vermutlich auf die Bildung einer intermolekularen N-H $\cdots$ F-Wasserstoffbrücke zwischen dem Amin und den *ortho*-F-Atomen der Arenringe zurückgeführt werden, jedoch kann ein partieller Elektronentransfer nicht komplett ausgeschlossen werden.<sup>[204]</sup>

Wird die Lösung entgast und anschließend einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgesetzt, so entfärbt sich diese wieder vollständig innerhalb von 1 h bei RT und es bildet sich quantitativ das Salz **35** (Schema 4.7). Dessen Identität konnte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik bewiesen werden, wobei das Kation eine breite Protonenresonanz bei 4.32 ppm aufweist (NH<sub>2</sub>). Zusätzlich zeigt das Anion ein breites Quartett bei 3.74 ppm (BH) und im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum bei -24.13 ppm ein scharfes Dublett mit einer B-H-Kopplungskonstante von 75 Hz. Darüberhinaus ist die Differenz  $\Delta\delta_{p,m}$  der chemischen Verschiebungen der *para*- und *meta*-F-Atome mit einem Wert von 3.74 ppm charakteristisch für ein vierfach koordiniertes Borzentrum.<sup>[212, 224-226]</sup> Eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall von **35** bestätigte den Strukturvorschlag (Abbildung 4.1) und zeigte, dass die Ionen nur durch ein Netzwerk von N-H $\cdots$ F- und C-H $\cdots$ F-Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die N-H $\cdots$ H-B- und N-H $\cdots$ H-B-Abstände sind mit 2.97 bzw. 4.39 Å viel größer als typische Diwasserstoffbrückenbindungen (DHB), welche von Desiraju und Steiner mit einer Größenordnung von 1.7 bis 2.2 Å definiert sind.<sup>[227]</sup> Es ist jedoch anzumerken, dass die Summe der van-der-Waals-Radien beider Wasserstoffatome zusammen 2.4 Å ergeben und dass selbst ein Überschreiten dieses Wertes noch keinen zweifelsfreien Ausschluss einer DHB bedeutet. Dies liegt darin begründet, dass elektrostatische Wechselwirkungen, welche generell die Hauptursache von Wasserstoffbindungen darstellen, weit über die kombinierten van-der-Waals-Radien hinaus wirken können. Das Kriterium der Summe der van-der-Waals-Radien dient lediglich dazu, mittlere und starke H-Brückenbindungen zu identifizieren; ferner trifft folgende Korrelation zu: Je größer der Elektronentransfer ist, desto stärker ist die DHB und desto kürzer ist der H $\cdots$ H-Abstand.<sup>[228]</sup> Somit kann abschließend zusammengefasst werden, dass eine etwaige intermolekulare DHB im Kristall von **35** nur sehr schwacher Natur ist.



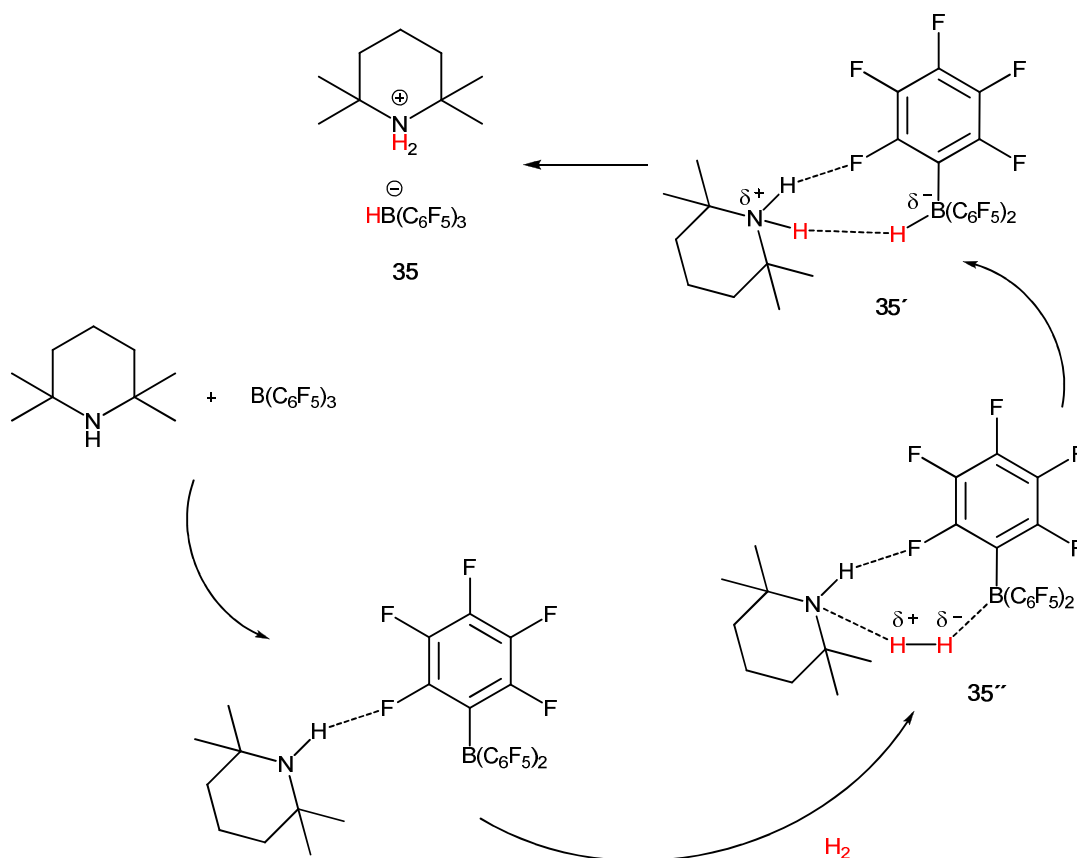
**Schema 4.7:** Quantitative Wasserstoffaktivierung bei RT mit **TMP** und **BCF**.



**Abbildung 4.1:** Molekülstruktur von **35**. Die Darstellung der Schwingungsellipsoide entspricht 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.<sup>[223]</sup>

Um Einblicke in den Mechanismus zu erhalten, wurden Benzol-D<sub>6</sub>-Lösungen äquimolarer Mischungen von **TMP** und **BCF** unter 1 bar H<sub>2</sub> mit <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie untersucht. Neben der bereits beschriebenen Gelbfärbung und der damit einhergehenden N-H<sup>+</sup>⋯F-Wasserstoffbrücke konnte das Intermediat **35'** identifiziert werden (Schema 4.8). Dessen Signal der NH<sub>2</sub>-Gruppe ist im Vergleich zu dem von **35** hochfeldverschoben (von 4.32 zu 3.76 ppm), die Borresonanz tieffeldverschoben, die <sup>19</sup>F-NMR-Signale der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe hochfeldverschoben (von -162.12 zu -163.13 ppm {*para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>}; von -165.95 zu -166.58 ppm {*meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>}) und die Kopplungskonstanten von **35'** und **35** sind im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum identisch.<sup>[229, 230]</sup> Diese Daten sprechen für eine starke N-H<sup>+</sup>⋯H-B-DHB zwischen dem Kation und dem Anion, die somit auch kürzer ist als in **35**. **35'** kann durch Verdampfen des Lösungsmittels, Aufbewahren bei RT für einen Tag oder Erhitzen in das Produkt **35** überführt werden.

Der in Schema 4.8 vorgeschlagene Mechanismus wird weiterhin dadurch unterstützt, dass LBs – darunter auch verschiedene Amine – in Argonmatrices mit molekularem Wasserstoff van-der-Waals-Komplexe bilden.<sup>[110]</sup> Weiterhin ist bekannt, dass die LA **BCF** Silane der Form  $R_3SiH$  in der Art aktivieren kann, dass es das Wasserstoffatom elektrophil angreift und die Si-H Bindung so weit gelockert wird, dass somit z.B. Carbonylfunktionen erfolgreich silyliert werden können.<sup>[218, 219]</sup> Analog könnten daher Amine und **BCF** gemeinsam Wasserstoff in einer konzertierten Reaktion spalten, wobei das  $H_2$ -Molekül durch das elektrostatische Feld beider Reaktanden polarisiert wird und die Base ihr freies Elektronenpaar in das  $\sigma^*$ -Orbital von  $H_2$  einschiebt. Dieser synchrone Mechanismus stimmt vollständig mit einer kürzlich erschienenen theoretischen Studie zum Mechanismus der heterolytischen Wasserstoffspaltung durch FLPs überein.<sup>[111]</sup>



**Schema 4.8:** Möglicher Mechanismus der heterolytischen Spaltung von Wasserstoff durch **TMP** und **BCF**.

### 4.1.4 TMS-geschützte Amine in Kombination mit BCF<sup>[231]\*\*\*</sup>

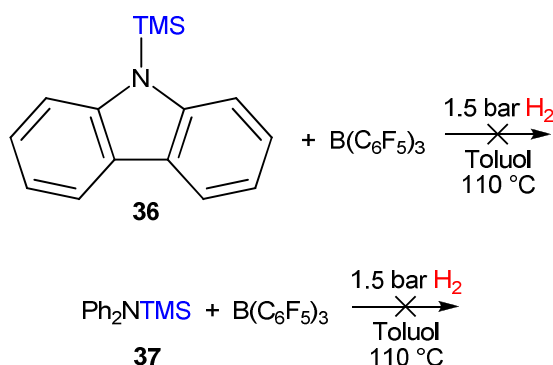
Ausgehend von der erfolgreichen H<sub>2</sub>-Aktivierung durch einfache Amine in Kombination mit BCF wurden TMS-geschützte Amine in ähnlicher Art untersucht. Insbesondere zwei spezielle Eigenschaften dieser häufig verwendeten Gruppe sollten das Verhalten des Amins während des Prozesses der Wasserstoffaktivierung beeinflussen:

- Die TMS-Gruppe ist sehr sperrig, was dazu führen sollte, dass die meisten TMS-geschützten Amine keine stabilen Addukte mit BCF bilden und
- sie vermindert die Lewis-Basizität am Stickstoff im Vergleich zu dem analogen *t*-butyl-substituierten Amin.<sup>[232]</sup>

Die ersten Versuche dieser Untersuchung wurden mit dem TMS-geschützten Carbazol **36** und dem Diphenylamin **37** durchgeführt (Schema 4.9). Durch separates Mischen der beiden Komponenten mit BCF in Toluol wurden farblose Lösungen erhalten. Multinukleare NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) zeigten keinerlei Veränderungen der Spektren im Vergleich zu den Spektren der Reinsubstanzen. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass in keinem der beiden Fälle eine Bildung stabiler LA / LB-Addukte auftritt. Nachdem beide Lösungen 24 h einer Wasserstoffatmosphäre (1.5 bar) bei RT oder auch 110 °C ausgesetzt wurden, konnte keine Reaktion mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Basizität der TMS-geschützten Amine mit aromatischen Substituenten ist die zusammengefasste LA / LB-Stärke dieser Systeme augenscheinlich nicht ausreichend, um H<sub>2</sub> unter solch milden Bedingungen heterolytisch zu spalten.

---

\*\*\* F. Schulz, V. Sumerin, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1920. - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

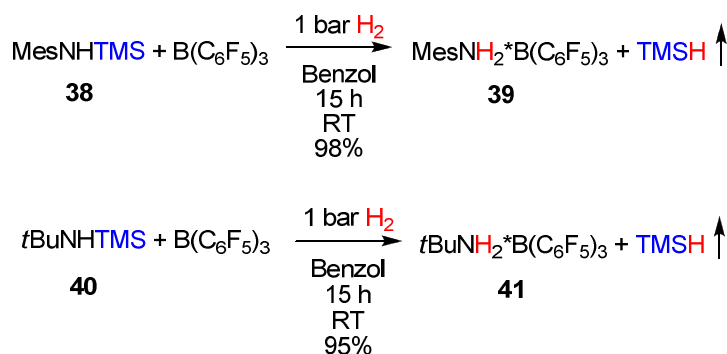


**Schema 4.9:** Schwache LBs können in Kombination mit **BCF** H<sub>2</sub> unter milden Bedingungen nicht aktivieren.

Daraufhin wurde das basischere **TMS**-Amin **38**, welches eine elektronenschiebende Mesitylgruppe besitzt, mit **BCF** in Benzol gemischt (Schema 4.10). Es bildete sich eine gelbe Lösung, allerdings konnte mittels NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) kein LA / LB-Addukt oder eine andere Reaktion beobachtet werden. Wird diese Lösung 1 bar H<sub>2</sub> über 15 h bei RT ausgesetzt, so fällt ein weißer Feststoff aus. Diese Reaktion kann durch Erhöhen der Temperatur erheblich beschleunigt werden. Das isolierte Produkt löst sich nur in sehr polaren Lösemitteln wie DMSO sehr gut. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren können keinerlei Signale der drei Methylgruppen am Si detektiert werden. Zusätzlich weist das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum eine einzige Resonanz bei -0.98 ppm auf und der Unterschied der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{p,m}$  zwischen den F-Atomen der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Fragmente in *meta*- und *para*-Stellung beträgt 6.59 ppm. Diese Werte sind für ein neutrales Addukt von **BCF** charakteristisch.<sup>[204, 206, 225, 233-235]</sup> Tatsächlich ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit dem Spektrum des reinen 2,4,6-Trimethylanilin in DMSO-D<sub>6</sub> und die <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sind identisch mit den entsprechenden Spektren von **BCF** in deuteriertem DMSO. Dies lässt darauf schließen, dass sich das Addukt **39** während der Reaktion bildet (Schema 4.10). Durch den darauffolgenden Lösungsvorgang in DMSO wird die koordinative B-N-Bindung zugunsten des stabileren DMSO-**BCF**-Komplexes aufgebrochen.

Um die Ursache der Gelbfärbung der Benzollösung stöchiometrischer Mengen der ursprünglich farblosen Verbindungen **38** und **BCF** näher zu untersuchen, wurden ESR-Messungen durchgeführt. Damit kann auf die An- bzw. Abwesenheit von Charge-Transfer-Komplexen geschlossen werden. Dies ist von besonderem mechanistischen

Interesse, da für die Wasserstoffaktivierung auch ein Enelektronentransfer mit homolytischer H-H-Bindungsspaltung anstelle der heterolytischen Spaltung durch einen Elektronenpaardonor- / Elektronenpaarakzeptormechanismus denkbar wäre. Hinweise hierauf hatte Piers bei schwach pinkfarbenen  $R_2NPh$  / **BCF**-Lösungen durch ESR-Messungen gefunden.<sup>[199]</sup> Bei ESR-Experimenten an einer 0.1 molaren sauerstofffreien Toluollösung von **38** und **BCF** konnte jedoch kein Signal detektiert werden. Somit ist davon auszugehen, dass die gelbe Färbung in diesem Fall nicht auf einen Charge-Transfer-Übergang zurückgeht – weder zwischen N und B, noch innerhalb der N-H $\cdots$ F-Brückenbindung. Wie gezeigt wurde, kann solch eine Lösung des FLPs **38** / **BCF** aber trotzdem  $H_2$  spalten. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung zumindest in diesem Fall keine Radikale involviert. Somit wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass die allgemeine Beschreibung der  $H_2$ -Aktivierung durch FLPs in Lösung über einen heterolytischen Mechanismus korrekt ist. Die gelbe Färbung der Lösung könnte in diesem Fall durch andere zwischenmolekulare Wechselwirkungen (z.B.  $\pi$ - $\pi$ ) zwischen **38** und **BCF** hervorgerufen werden.



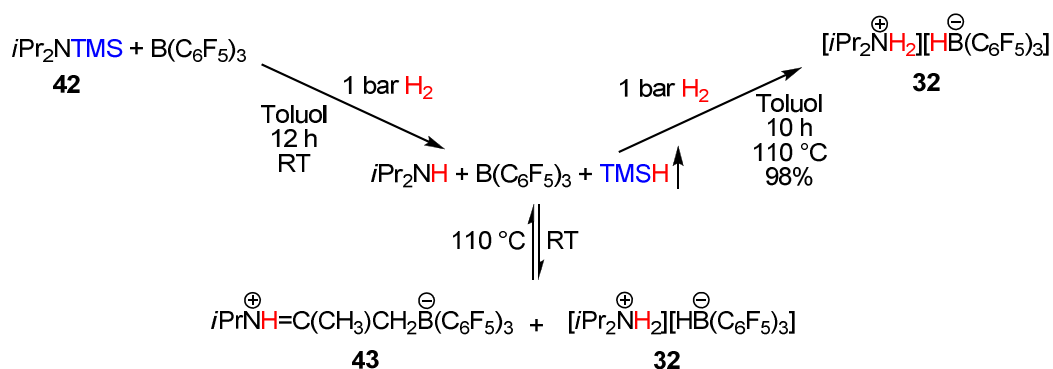
**Schema 4.10:** Aktivierung von  $H_2$ , Spaltung der N-Si-Bindung und Bildung eines LA / LB-Addukts.

Eine  $C_6D_6$ -Lösung des noch basischeren *N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamins **40** mit **BCF** bleibt farblos und zeigt auch in NMR-Spektren keinerlei Anzeichen von Adduktbildung. Interessanterweise reagiert dieses FLP innerhalb von 15 h bei RT mit Wasserstoff (1 bar) zu dem literaturbekanntem<sup>[236]</sup> Addukt **41** (Schema 4.10), welches anhand von multinuklearen NMR-Untersuchungen eindeutig identifiziert werden konnte. Diese Reaktion kann durch erhöhte Temperatur wesentlich beschleunigt werden. Wenn die



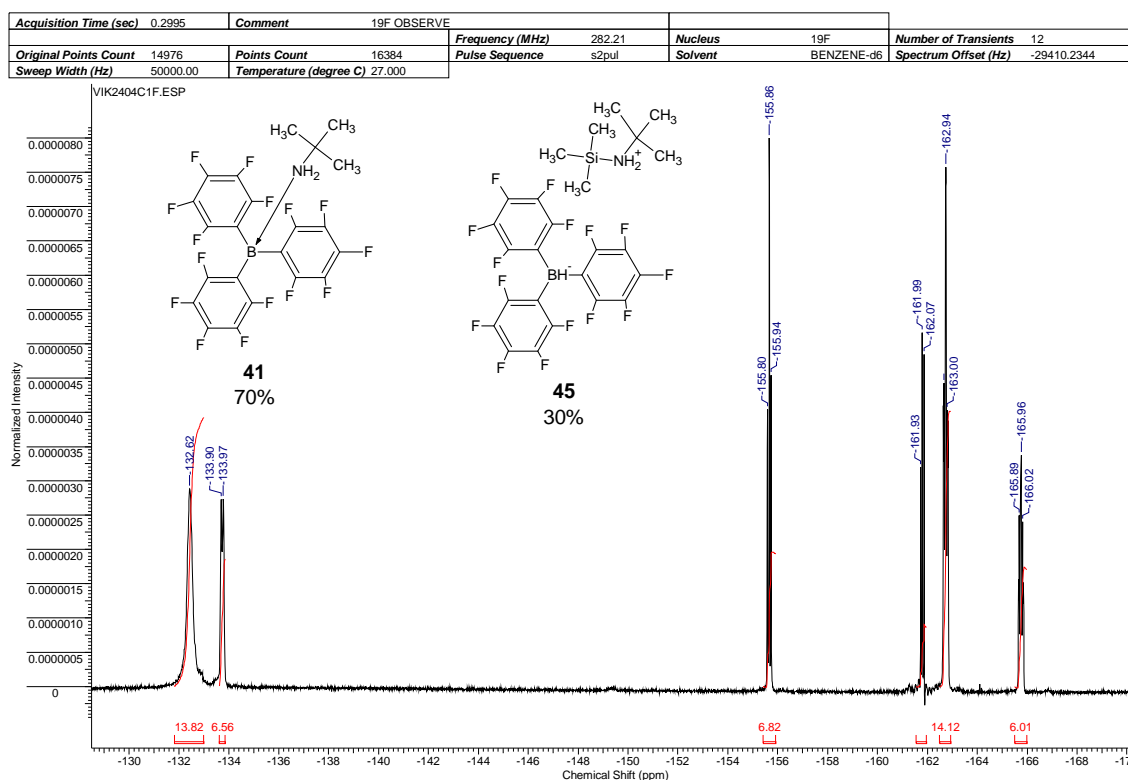
Probe aus dem Reaktionskolben direkt und ohne Evaporation des Lösemittels in das NMR-Röhrchen überführt wird, so erscheinen zusätzlich zu den Signalen des Produkts **41** auch noch ein Multiplett (4.15 ppm) und ein Dublett (0.02 ppm) im Protonen- sowie ein Signal bei -2.75 ppm im Kohlenstoffspektrum. Diese konnten Trimethylsilan (**TMSH**)<sup>[237-239]</sup> zugeordnet werden, was einen niedrigen Siedepunkt von 6.7 °C besitzt.<sup>[240]</sup> Deshalb wird im Verhältnis zu **41** nur ein geringer **TMSH**-Gehalt in Lösung detektiert. Nach Verdampfung der flüchtigen Bestandteile verschwinden diese Signale vollständig.

Wie erwartet kann keine LA / LB-Adduktbildung mit Hilfe von <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie in der schwachgelben Toluol-D<sub>8</sub>-Lösung des außerordentlich sterisch anspruchsvollen *N*-Trimethylsilyldiisopropylamins (**42**) und **BCF** detektiert werden. Im Gegensatz zu früherer Literatur<sup>[205, 222, 241]</sup> gibt es auch keinerlei Anzeichen, die auf irgendeine andere Nebenreaktion basierend auf einer Hydridabstraktion in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff schließen lässt. Vermutlich wird diese Unreaktivität durch die sterische Abschirmung von **42** hervorgerufen. Nach 12-stündigem Rühren dieser Lösung bei RT und 1 bar H<sub>2</sub> zeigen NMR-Daten die erwartete 1:1-Mischung des Salzes **32** und des Zwitterions **43**, zusätzlich zu dem Nebenprodukt **TMSH** (Schema 4.11). Wie schon weiter oben beschrieben (4.1.3),<sup>[223]</sup> stehen die beiden Verbindungen **32** und **43** bei 110 °C in einem Gleichgewicht mit dem freien Diisopropylamin und **BCF**. Deshalb werden zwei Äquivalente an H<sub>2</sub> verbraucht, wenn eine Lösung von **42** und **BCF** bei 110 °C einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) ausgesetzt wird. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird somit das reine Produkt **32** erhalten.



**Schema 4.11:** Aktivierung eines zweiten H<sub>2</sub>-Äquivalents nach Spaltung der N-Si-Bindung.

Aufgrund der vorangegangenen Beobachtungen wird darauf geschlossen, dass H<sub>2</sub>-Aktivierung durch **TMS**-geschützte Amine in Kombination mit **BCF** prinzipiell möglich ist, sofern die Lewis-Basizität des Amins stark genug und das Amin sterisch anspruchsvoll genug ist, um ein FLP zu bilden. Der vorgeschlagene Mechanismus dieser Aktivierung ist in Schema 4.12 dargestellt. Wasserstoff wird heterolytisch durch **38**, **40** oder **42** in Kombination mit **BCF** gespalten und es bilden sich die Salze **44**, **45** bzw. **46**. Eine weitere experimentelle Beobachtung unterstützt diese Annahme: Nach 10 h Reaktionszeit von **40** und **BCF** mit H<sub>2</sub> zeigt ein <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zwei Signalsätze, die jeweils drei Peaks enthalten. Ein Satz kann dem Produkt **41** zugeordnet werden und der andere stimmt mit Signalen des Anions [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> vollständig überein (Abbildung 4.2).<sup>[214]</sup>

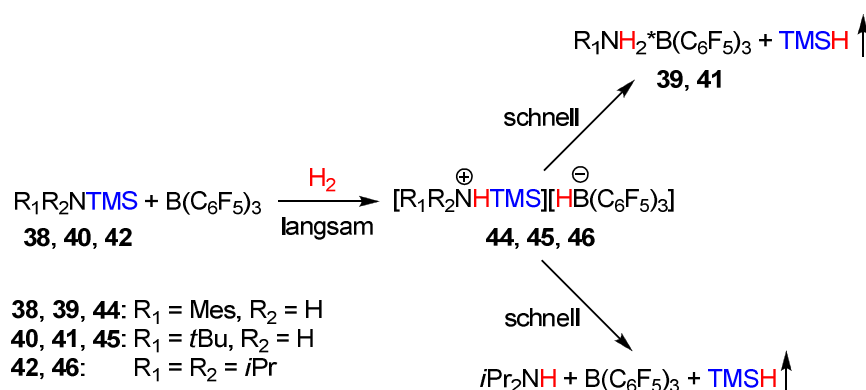


**Abbildung 4.2:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei RT nach 10-stündiger Reaktionszeit von **40**, **BCF** und  $\text{H}_2$  (1 bar) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Hierbei ist das Zwischenprodukt **45** klar anhand des Anions identifizierbar. **45** zerfällt aber schnell weiter und bildet das Produkt **41** und **TMSH**.

Die gebildeten Salze **44**, **45** und **46** sind, im Gegensatz zu den in ähnlichen Reaktionen erhaltenen Salze ungeschützter Amine, von denen schon früher berichtet wurde,<sup>[125, 165, 223, 242]</sup> nicht stabil und zerfallen. Dabei wird **TMSH** frei und stabile Addukte bilden sich im Fall von **39** und **41**, welche  $\text{H}_2$  nicht aktivieren können – auch nicht bei erhöhten Temperaturen (110 °C). Bei Einsatz von **42** bilden sich das sterisch anspruchsvolle Diisopropylamin und **BCF**, die mit dem vorhandenen Wasserstoff weiterreagieren, wie schon zuvor in Schema 4.11 beschrieben. Obwohl die **TMS**-Gruppe oft als „bulky proton“ (sterisch anspruchsvolles Proton) bezeichnet wird,<sup>[243-247]</sup> unterscheidet sich ihre Verhaltensweise in den hier untersuchten Systemen signifikant von der eines echten Protons: Es sind nur ein paar wenige Beispiele von FLPs bekannt, bei denen  $\text{H}_2$  nach dessen Aktivierung entweichen kann.<sup>[72, 100, 122, 248-250]†††</sup> Selbst in diesen Fällen wurde

††† Reproduced in part with permission from V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117. Copyright 2008 American Chemical Society.

niemals berichtet, dass diese Rückreaktion schnell und quantitativ bei RT ablaufen würde. Die hier aufgeführten Untersuchungen führen praktisch zur Rückreaktion der zuvor beschriebenen **BCF**-katalysierten Umsetzung von Alkoholen mit tertiären Silanen, bei welcher  $H_2$  gebildet wird.<sup>[209-211]</sup>



**Schema 4.12:** Vorgeschlagener Mechanismus der  $H_2$ -Aktivierung durch **TMS**-geschützte Amine in Kombination mit **BCF**.

### 4.1.5 Intramolekulare Wasserstoffaktivierung

Nachdem sich für die Aktivierung von Wasserstoff mit FLPs immer sowohl die LA wie auch die LB in räumlicher Nähe zum  $H_2$ -Molekül befinden müssen, werden in dieser Arbeit auch intramolekulare FLPs untersucht, bei denen die aktiven B- und N-Zentren nah zueinander angeordnet sind.<sup>[71]</sup> Es ist davon auszugehen, dass derartige Systeme gegenüber intermolekularen FLPs vergleichbarer Lewis-Acidität bzw. -Basizität in dem Gesamtprozess der  $H_2$ -Aktivierung aktiver sind. Aus diesem Grund wurde das *ansa*-Aminoboran  $N\text{-TMP-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{B(C}_6\text{F}_5)_2$  (**49**) designt und eine effiziente Synthesemethode entwickelt (Schema 4.13).<sup>†††</sup> Die Ausgangsverbindungen 2-Brombenzylbromid, **TMP** und  $(C_6F_5)_2BCl$ <sup>[251]</sup> sind dabei leicht zugänglich.

<sup>†††</sup> Die Begriffe *ansa*-Aminoboran und *ansa*-Ammoniumborat [*ansa* (lat.) = „Griff“] beziehen sich auf das erfolgreiche Konzept von *ansa*-Metallocenen, wobei eine Brücke zwischen zwei Cp-Liganden diese in eine bestimmte geometrische Anordnung zueinander zwingt und dadurch die spezifische Reaktivität dieser Verbindungen maßgeblich beeinflusst.

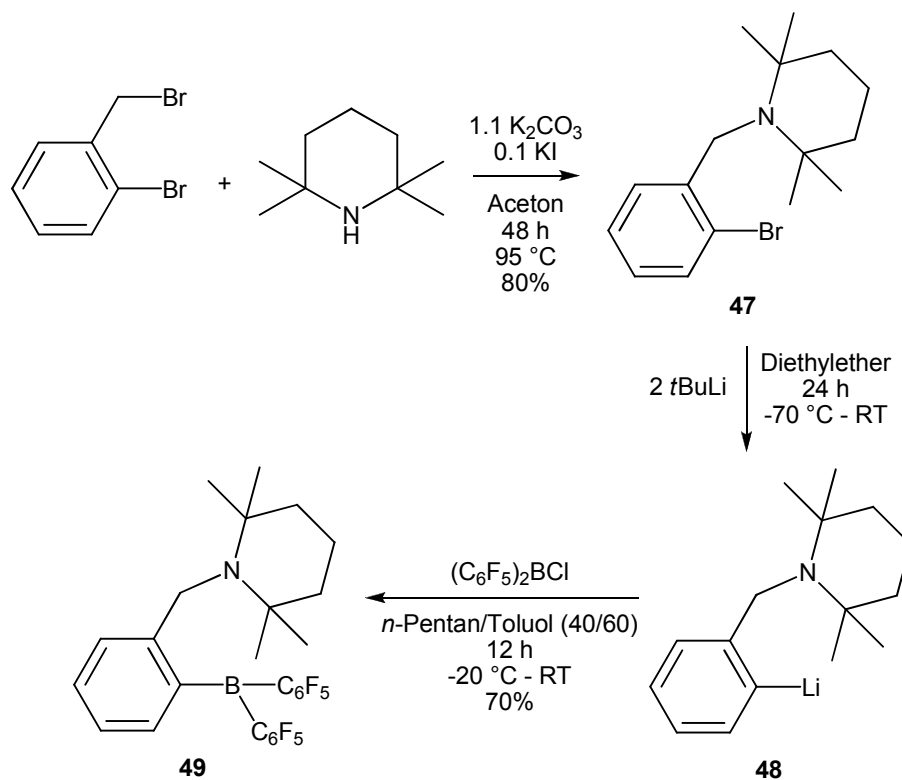
#### 4.1.5.1 Synthese eines *ansa*-Aminoborans

Im ersten Schritt wird das sekundäre Amin mit dem Benzylbromid in wasserfreiem Aceton alkyliert. Nach Abtrennen des Feststoffs durch Filtration wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in Diethylether gelöst. Durch mehrmaliges Extrahieren mit wässriger Salzsäure wird **47** in das entsprechende Ammoniumsalz überführt und kann so leicht von den rein organischen Bestandteilen abgetrennt werden. Anschließende Basifizierung der wässrigen Phase unter KOH-Zugabe bildet wieder **47**, was mit Dichlormethan ausgeschüttelt, über  $K_2CO_3$  getrocknet und über eine kurze Kieselgelsäule weiter aufgereinigt wird. Reines **47** wird dadurch in 88%iger Ausbeute als weißes kristallines Pulver erhalten, was durch  $^1H$ -,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie und hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Hierbei ist anzumerken, dass die vier Methylgruppen des substituierten Piperidylringes im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum als zwei breite, voneinander getrennte Singuletts bei 33.21 bzw. 21.80 ppm erscheinen (Verhältnis 1:1). Dies deutet auf eine signifikante Rotationsbarriere um die N-Benzyl-Bindung hin.

Eine anschließende Lithiierung von **47** wurde mit Hilfe eines zweifachen Überschusses an *t*-Butyllithium bei anfänglich  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  und später bei RT in Diethylether erreicht. Durch Entfernen des Lösemittels, Suspendieren des Rückstands in *n*-Pentan und anschließende Filtration wird **48** als blaugelbes Pulver erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung sofort im nächsten Syntheseschritt, einer Transmetallierung, eingesetzt wird.

Zu einer Lösung von **48** in *n*-Pentan / Toluol wird eine Toluollösung des Boranorganyls  $(C_6F_5)_2BCl$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  hinzuge tropft, woraufhin sich die Lösung sofort gelb färbt. Dies ist auf die Bildung des Produkts **49** zurückzuführen. Nach weiterem Rühren bei RT wird das Lösemittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan suspendiert, gefiltert und das Lösemittel erneut im Vakuum entfernt. Hierdurch wird **49** als zähes orangefarbenes Öl in hoher Reinheit und einer Gesamtausbeute von 62% erhalten und mit Hilfe von  $^1H$ -,  $^{11}B$ -,  $^{13}C$ -,  $^{19}F$ -NMR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. U.a. tritt im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum nur ein einzelnes Singulett bei 65.48 ppm auf, was auf eine dreifach koordinierte Borverbindung hindeutet. Zudem weist die Differenz in der chemischen Verschiebung

$\Delta\delta_{p,m} = 13.61$  ppm der F-Atome in den *para*- und *meta*-Positionen der  $C_6F_5$ -Fragmente auf ein neutrales Borzentrum hin.<sup>[212, 225, 226]</sup>



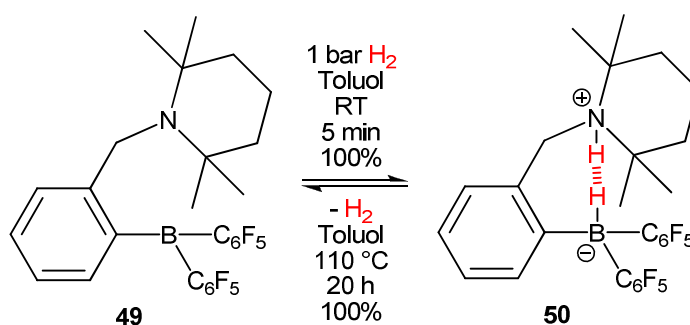
Schema 4.13: Synthese des *ansa*-Aminoborans **49**.

#### 4.1.5.2 Reaktivität von **49** gegenüber Wasserstoff

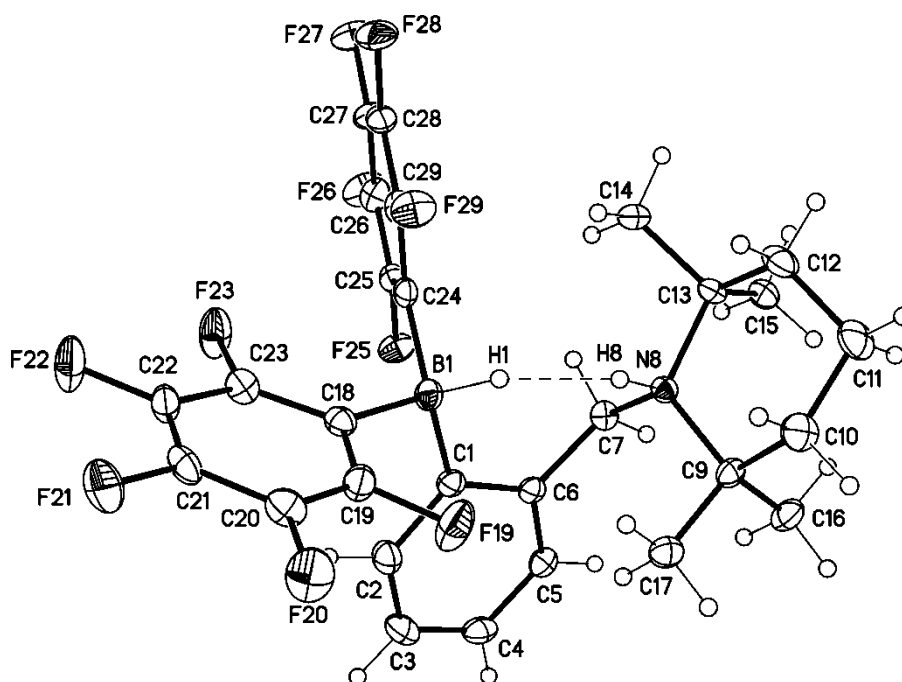
In einer gelblichen Toluollösung unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) bildet sich aus **49** sehr schnell und quantitativ das farblose und in Toluol unlösliche *ansa*-Ammoniumborat **50** (Schema 4.14). NMR-spektroskopische Daten einer Benzol- $D_6$ -Lösung von **50** zeigen ein  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $-20.39$  ppm (Dublett,  $^1J_{BH} = 77$  Hz) und die Differenz der chemischen Verschiebung der *para*- und *meta*-F-Atome ( $\Delta\delta_{p,m} = 3.68$  ppm) ist konform mit einem anionischen, vierfach koordinierten Borat.<sup>[212, 224-226]</sup>

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind ein Quartett und ein breites Singulett bei 3.91 (BH,  $^1J_{BH} = 74$  Hz) bzw. 7.55 ppm (NH) klar zuordenbar.  $^1J$ -Kopplungen zwischen den beiden Wasserstoffen werden durch die Breite der Signale verdeckt. Die Tatsache, dass die Methylgruppen in der Verbindung **50** als zwei Singuletts (Verhältnis 1:1) erscheinen, bedingt eine signifikante Rotationsbarriere um die N-Benzyl-Bindung. Zudem

offenbaren NMR-Daten, dass die Umsetzung zu **50** schon in weniger als 5 min vollständig ist. Eine zusätzliche röntgenkristallographische Untersuchung beweist eindeutig, dass das Reaktionsprodukt der Verbindung **50** entspricht (Abbildung 4.3). Somit kann die gegenüber Luft und Wasser stabile Substanz **50** im Grammmaßstab in einer effizienten dreistufigen Synthese aus leicht zugänglichen Präkursoren erhalten werden.



**Schema 4.14:** Reversible  $\text{H}_2$ -Aktivierung durch das System **49** / **50**.



**Abbildung 4.3:** Experimentelle Röntgenstruktur von **50** (Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet).

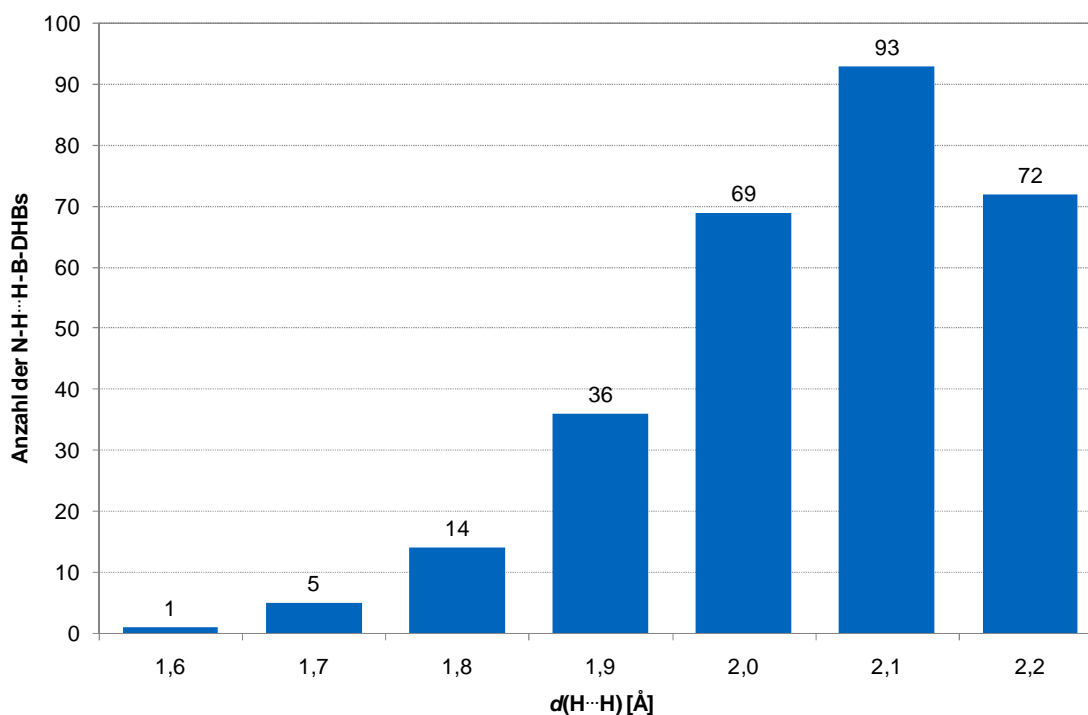
Durch Refluxieren einer farblosen Toluollösung von **50** (0.1 M) bei 110 °C für 3 h in einem geschlossenen System bei erniedrigtem Druck oder einem leichten Argonfluss

wird interessanterweise eine 50%ige Umsetzung zur Ausgangsverbindung **49** beobachtet, was leicht an dem Farbumschlag der Lösung hin zu leuchtendem Gelb zu erkennen ist. Wird die Reaktion für 20 h fortgesetzt, so resultiert dies in der quantitativen Rückgewinnung des Produkts **49**, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Schema 4.14). Die Reversibilität dieser Reaktion ist insofern überraschend, als dass der Wasserstoff, der in den unverknüpften N- und B-haltigen FLPs dieser Arbeit gebunden ist, durch Zuführung thermischer Energie auch unter reduziertem Druck nicht wieder freigesetzt werden kann. Mittlerweile sind jedoch verschiedene Systeme unter den FLPs bekannt, die H<sub>2</sub> reversibel aktivieren – einige wenige davon sind sogar intermolekularer Natur.<sup>[72, 73, 100, 101, 252, 253]</sup> Dies lässt den Schluss zu, dass die Reversibilität der Reaktion in der kombinierten Lewis-Acidität bzw. -Basizität der aktiven Zentren begründet ist. Die Tatsache, dass ein FLP ein H<sub>2</sub>-Molekül intramolekular binden kann, scheint dabei zwar förderlich für die Reversibilität der Reaktion zu sein, aber als alleiniges Merkmal nicht hinreichend. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit theoretischen Studien von Rokob et al.<sup>[101]</sup> und Pyykkö, Wang.<sup>[254]</sup> Die Arbeiten lassen darauf schließen, dass die Reversibilität der Wasserstoffaufnahme von der Gibbs-Energie *G* abhängig ist. Systeme mit einer Gibbs-Energie nahe 0 kJ/mol sind reversibel, stark exergone Prozesse sind nicht reversibel und stark endergone Prozesse laufen nicht ab. In der Praxis bedeutet das, dass letztere Systeme H<sub>2</sub> nicht spalten können.

Die Gibbs-Energie ist eine Funktion der Enthalpie *H*, der Temperatur *T* und der Entropie *S*. Die Reaktionsenthalpie der Wasserstoffspaltung unterschiedlicher FLPs hängt stark von ihrer kombinierten LA- bzw. LB-Stärke ab: Je größer Letztere ist, desto exothermer ist der Prozess. Kräfte, die eine Struktur, in der sich H<sup>+</sup> und H<sup>-</sup> in räumlicher Nähe zueinander befinden, begünstigen, tragen zu einer Verringerung der Reaktionsentropie bei. Neben direkten DHBs wurden in einigen Systemen auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, N-H $\cdots$ F-C- oder C-H $\cdots$ F-C-Wasserstoffbrückenbindungen röntgenographisch nachgewiesen.<sup>[75, 204, 236, 249, 255-257]</sup> In der Röntgenstrukturanalyse von **50** (Abbildung 4.3) ist zu erkennen, dass die N-H $\cdots$ H-B-DHB mit 1.78 Å eher kurz ist.<sup>[227, 258]</sup> Dies und weitere topologische Parameter, wie die N-H $\cdots$ H- (154°) und B-H $\cdots$ H-Bindungswinkel (125°), weisen darauf hin, dass die DHB in **50** recht stark und zu einem gewissen Anteil kovalent ist.<sup>[249]</sup>



Zur besseren Einordnung der Werte wurde 2008 eine Datenbankrecherche nach N-H $\cdots$ H-B-Verknüpfungen in der Cambridge Structural Database durchgeführt.<sup>[249]</sup> Demnach konnten insgesamt 290 Beispiele intra- und intermolekularer DHBs in 176 Einkristallröntgenstrukturen identifiziert werden (Abbildung 4.4). Als Kriterium für eine DHB diene ein H $\cdots$ H Abstand, der geringer ist als der doppelte van-der-Waals-Radius des Wasserstoffs ( $d(\text{H}\cdots\text{H}) < 2.4 \text{ \AA}$ ). 98% der ermittelten DHBs sind dabei größer als  $1.8 \text{ \AA}$ , die N-H $\cdots$ H Bindungswinkel reichen typischerweise von  $130^\circ$  bis  $170^\circ$  und die B-H $\cdots$ H Bindungen neigen dazu, sehr stark gewinkelt zu sein (in den meisten Fällen  $95^\circ - 125^\circ$ ). Crabtree und Mitarbeiter erklärten die Art dieser side-on Bindungen mit einer Wechselwirkung zwischen der elektronenschiebenden  $\sigma$ -B-H-Bindung und der protonischen N-H-Bindung.<sup>[258]</sup> Somit maximieren N-H $\cdots$ H-B-Systeme die attraktiven Coulomb-Kräfte und ihre Wechselwirkungsenergie erreicht beträchtliche Werte (12 – 29 kJ/mol). Die einfachste und am besten erforschte Verbindung, die DHBs enthält, ist das polare (5.2 D) Amminboran ( $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ). Im Vergleich zu dem isoelektronischen Ethan (Smp.( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) =  $-181^\circ\text{C}$ ) besitzt Amminboran einen bemerkenswert hohen Schmelzpunkt von  $+104^\circ\text{C}$ , was gewiss zum Teil auf die unterschiedliche Polarität zurückzuführen ist. Die vergleichsweise niedrige Schmelzpunkterhöhung des polaren Fluormethan ( $-140^\circ\text{C}$ ; 1.8 D) im Gegensatz zum unpolaren Ethan lässt den Schluss zu, dass die Stabilisierung durch DHBs wesentlich zu dem hohen Schmelzpunkt von  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  beiträgt.<sup>[259]</sup>



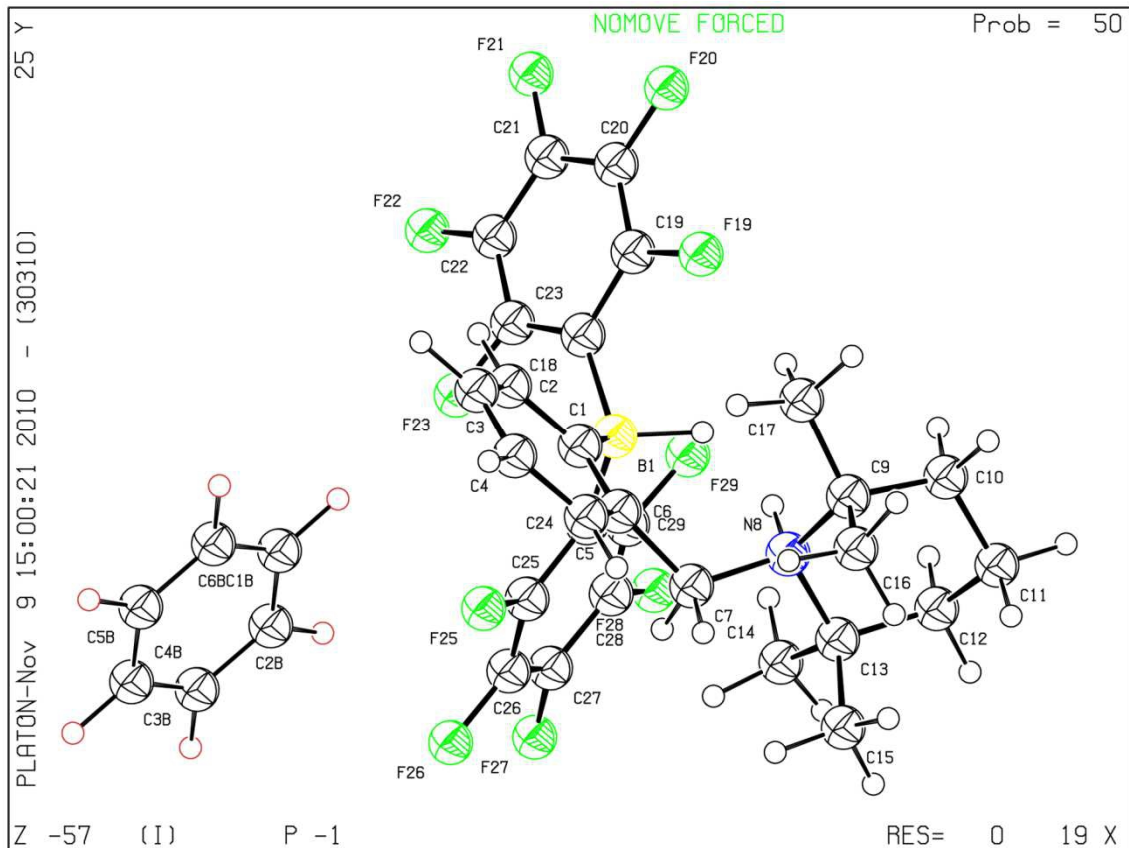
**Abbildung 4.4:** Verteilung der mittels Cambridge Structural Database gefundenen DHBs in Aminoboranen in Abhängigkeit des H...H-Abstands.

#### 4.1.5.3 Einkristallstrukturanalyse von **50** mittels Neutronenbeugung

Aufgrund der eingeschränkten Sichtbarkeit von H-Atomen mittels Röntgenbeugung und der daraus resultierenden Tendenz, X-H-Bindungen zu kurz darzustellen, wurde eine Einkristallneutronenstrukturanalyse von **50** durchgeführt (Abbildung 4.5).<sup>[19, 227, 260, 261]§§§</sup> Hierzu wurde ein 2 x 2 x 2 mm großer Einkristall mittels langsamen Abkühlens einer übersättigten C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung und vorherigem Zusatz eines Impfkristalls hergestellt. Ein deuteriertes Lösemittel wurde gewählt, um dessen Signale besser von denen des Zielmoleküls **50** unterscheiden zu können. Eine Schwierigkeit bei der Lösung der Struktur stellte die Fehlordnung der Lösemittelmoleküle dar. Versuche, diese Fehlordnung durch Austausch des Lösemittels (punktsymmetrisches Benzol-D<sub>6</sub> durch Toluol-D<sub>8</sub>) zu verhindern, scheiterten, so dass sich die Lösemittelmoleküle auch weiterhin in zwei bevorzugten Positionen anordnen. Toluol-D<sub>8</sub> hat sogar den Nachteil, dass eine weitere Fehlordnung durch die Rotation der Methylgruppe hervorgerufen

§§§ Reproduced in part with permission from F. Schulz, V. Sumerin, S. Heikkinen, B. Pedersen, C. Wang, M. Atsumi, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, W. Petry, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245. Copyright 2011 American Chemical Society.

wird. Zudem ist **50** wesentlich besser in Benzol-D<sub>6</sub> löslich, was die Züchtung von Einkristallen erleichtert.



**Abbildung 4.5:** ORTEP-plot der durch Neutronenbeugung ermittelten Kristallstruktur von **50**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine der zwei möglichen Positionen des Lösemittels C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> dargestellt. Schwarze Kreise: H; rote Kreise: D.

Die durch Neutronenbeugung bestimmte Kristallstruktur ist triklin und konnte soweit verfeinert werden, dass sie eindeutig Abbildung 4.5 zuzuordnen ist. Gute R-Werte von 0.066 (R1) und 0.065 (wR2) konnten erreicht werden und eine weitere Verfeinerung war hauptsächlich aufgrund der fehlgeordneten Lösemittelmoleküle nicht möglich. Wie erwartet, sind die durch Neutronenbeugung ermittelten N-H- und B-H-Bindungslängen größer als die mit Röntgenbeugung gefundenen, stimmen aber sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein (Tabelle 4.1). Die N-H-Bindungslänge von **50** entspricht der in Amminboran, welche zuvor in einer Studie mittels Neutronenbeugung bestimmt wurde (1.03 Å) und als weitläufig akzeptierter Standardwert für N-H-Bindungen gilt.<sup>[259, 262]</sup> Die 1.17 Å messende B-H-Bindung in dem H<sub>3</sub>N · BH<sub>3</sub>-Komplex

ist deutlich kürzer als in **50**, aber die Mehrheit der literaturbekannten Neutronenwerte für B-H- und B-D-Bindungen sind 1.21 Å.<sup>[259, 262-264]</sup> Gegenüber letzterem Wert ist die B-H-Bindung in **50** somit nur leicht verlängert. Die tatsächliche Diwasserstoffbrückenbindungslänge von nur 1.67 Å ist einer der kürzesten Werte, der bis jetzt in der Literatur von N-H $\cdots$ H-B-Verbindungen genannt wird. Da die Summe der van-der-Waals-Radii eine Messgröße darstellt, um die Stärke von DHBs zu messen, wird davon ausgegangen, dass der äußerst enge H $\cdots$ H-Kontakt in **50** auf eine verhältnismäßig starke und teilweise kovalente Natur dieser DHB hindeutet.<sup>[228, 265]</sup> Grabowski et al. geben an, dass H $\cdots$ H-Abstände kleiner als 1.7 Å einen starken Beweis für teilweise kovalente H $\cdots$ H-Wechselwirkungen darstellen. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass dieser Wert ausschließlich auf Berechnungen auf dem MP2/6-311++G(d,p)-Level der Theorie beruht. Die durch Röntgenbeugung in **50** ermittelten Bindungswinkel  $\psi$  und  $\theta$  stimmen gut mit zuvor berichteten Strukturen überein, die N-H $\cdots$ H-B-DHBs enthalten.<sup>[249, 262]</sup> Die Längen der C-B-Bindungen (1.63 Å, 1.63 Å, 1.64 Å) sind im erwarteten Bereich von  $\sim 1.65$  Å, welcher typisch ist für vierfach koordinierte Borzentren.<sup>[199]</sup> Zudem stimmen sie mit den per Röntgenbeugung ermittelten Längen (1.63 Å, 1.64 Å, 1.64 Å) gut überein.

**Tabelle 4.1:** Vergleich der Strukturdaten von **50**, welche durch unterschiedliche Methoden erhalten wurden: Einkristallneutronenbeugung, Einkristallröntgenbeugung, ab initio Geometrioptimierungen in Lösung auf dem PBE/6-31G(d)-Level der Theorie unter Verwendung des PCM-Modells und Gasphasengeometrioptimierungen auf dem M05-2X/6-31G(d)-Level. Die hier gezeigten Werte beschreiben insbesondere den N-H $\cdots$ H-B-Teil des Moleküls.

Eigenschaft	Neutronenbeugung	Röntgenbeugung	PBE/6-31G(d)	M05-2X/6-31G(d) <sup>[a]</sup>
$d(\text{H-H})$ [Å]	1.67	1.78	1.51	1.53
$d(\text{N-H})$ [Å]	1.03	0.94	1.06	1.04
$d(\text{B-H})$ [Å]	1.24	1.19	1.24	1.23
$d(\text{N-B})$ [Å]	3.35	3.36	3.34	3.25
$\psi(\angle \text{N-H}\cdots\text{H})$ [Grad]	154.9	154.2	150.3	159.7
$\theta(\angle \text{B-H}\cdots\text{H})$ [Grad]	123.1	125.2	132.5	122.9

[a] Die Daten sind der Literaturstelle [101] entnommen.

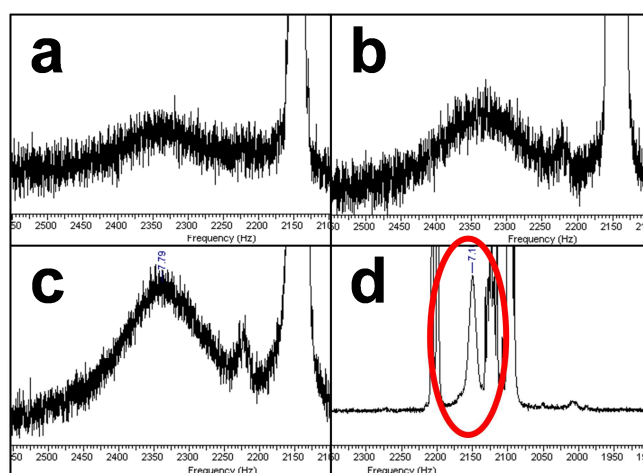
#### 4.1.5.4 NMR-Studien zu **50**

Um weitere Einblicke in die Struktur der intramolekularen DHB von **50** zu erhalten, wurden weitere NMR-Experimente durchgeführt. Da auch NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen wurden, musste **50** in dem Lösemittel Dichlormethan-D<sub>2</sub> gelöst werden. Bei RT unterscheiden sich diese Spektren nicht grundlegend von den zuvor aufgenommenen in Benzol-D<sub>6</sub>. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt ein breites Quartett bei 3.76 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 77 Hz (<sup>1</sup>J<sub>BH</sub>), charakteristisch für das BH-Hydrid und übereinstimmend mit der Aufspaltung, die im Dublett bei -20.84 ppm in den <sup>11</sup>B NMR-Daten zu beobachten ist. Die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Fluorsignalen ( $\Delta\delta_{p,m} = 3.40$  ppm) in <sup>19</sup>F NMR-Spektren liefert einen weiteren Beweis für ein vierfach koordiniertes Borat.<sup>[212, 224-226]</sup> In <sup>1</sup>H-NMR-Daten wird das breite Singulett ( $\Delta\delta_{1/2} = 165$  Hz) bei 7.77 ppm dem NH Proton zugeordnet. Im Vergleich zur chemischen Verschiebung, die in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> beobachtet wurde, ist das Signal leicht tieffeldverschoben (0.22 ppm). Dies wird auf die unterschiedlichen Polaritäten der Lösemittel zurückgeführt. Die Breite des Signals kann durch schnellen Protonenaustausch oder durch Quadrupolrelaxationseffekte des benachbarten <sup>14</sup>N-Nukleus verursacht werden. Eine <sup>1</sup>J<sub>NH</sub>-Kopplung über die DHB hinweg ist leider weder in der NH- noch in der BH-Resonanz aufgrund der verbreiterten Signale erkennbar.<sup>[266]</sup> Das Dublett bei 4.45 ppm wird dem benzyllischen CH<sub>2</sub> zugeordnet, welches den Phenylring mit dem **TMPH** verbrückt. Die beobachtete Kopplung von <sup>3</sup>J<sub>NH</sub> = 5.5 Hz wird durch die Wechselwirkung mit dem NH-Proton hervorgerufen. Dies konnte leicht durch das Verschwinden der zuvor genannten Aufspaltung des benzyllischen CH<sub>2</sub>-Signals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgezeigt werden, sobald das NH-Proton in **50** vollständig durch ein Deuterium ausgetauscht wurde (siehe Kapitel 4.1.6.1).

Die Tatsache, dass die <sup>3</sup>J<sub>NH</sub>-Kopplung zwischen NH und dem benzyllischen CH<sub>2</sub> im Signal bei 4.45 ppm erkennbar ist, jedoch nicht im breiten NH-Peak, lässt darauf schließen, dass die große Signalbreite des Ammoniumprotons nicht von schnellem Protonenaustausch allein stammen kann. Protonenaustausch, der eine Linienbreite von 165 Hz verursacht, würde einer Lebenszeit eines Protons in einer bestimmten Position von wenigen Millisekunden entsprechen.<sup>[267, 268]</sup> Solch ein schneller Austausch würde allerdings die Kopplung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschwinden lassen und das

benzyliche Protonensignal wäre demnach ein Singulett. Somit kann Protonenaustausch nicht alleine für die Peakverbreiterung verantwortlich sein. Dies lässt allerdings noch Raum für einen so langsamen Protonenaustausch, der es erlaubt, die Kopplung noch zu erkennen.

Es wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt und somit konnte die Veränderung der Linienbreite des *NH*-Peaks bei unterschiedlichen Konzentrationen von **50** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  verfolgt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.6a-c zusammengefasst: Alle Signale zeigen die gleiche Breite von  $\sim 165$  Hz. Die Tatsache, dass die Signallbreite unabhängig von der Konzentration von **50** ist, zeigt, dass der Effekt des intermolekularen Protonenaustauschs zwischen zwei Molekülen von **50** vernachlässigbar ist für die Signallbreite des Ammoniumprotons, d.h. der Austausch ist langsam. Wäre dem nicht so, dann würde das Signal mit abnehmender Konzentration von **50** schmaler werden. Intermolekularer Austausch mit im Lösemittel befindlichen Resten an Wasser wurde durch sorgfältiges Trocknen und Arbeiten unter Schutzgas minimiert.

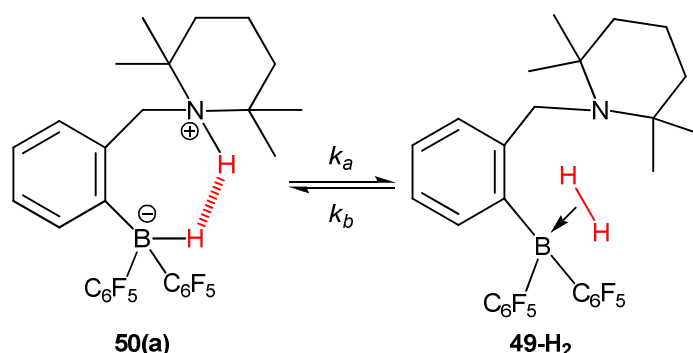


**Abbildung 4.6:** *NH*-Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **50**, welches bei RT und mit 128 Scans aufgenommen wurde. (a)  $c(\mathbf{50}) = 0.025$  mol/L in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; (b)  $c(\mathbf{50}) = 0.050$  mol/L in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; (c)  $c(\mathbf{50}) = 0.100$  mol/L in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; (d)  $c(\mathbf{50}) = 0.100$  mol/L in  $\text{DMSO-D}_6$ , vergrößert, um das gesamte *NH*-Signal bei 7.16 ppm sichtbar zu machen.

---

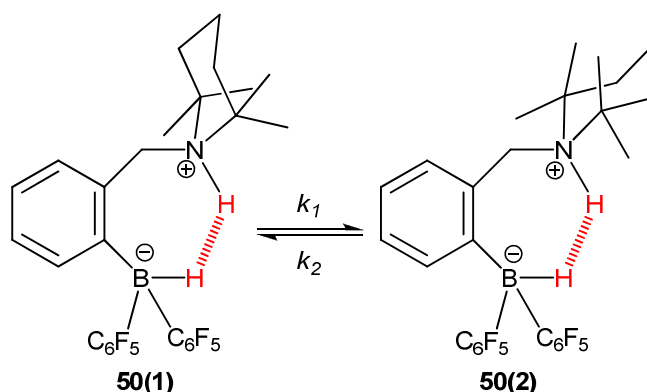
\*\*\*\* Das kleine Signal zwischen dem *NH*-Peak und den Peaks der aromatischen Protonen wird  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der aromatischen Signale (7.47 – 7.37 ppm und 6.95 – 6.85 ppm) zugeschrieben.

Mögliche Mechanismen, die für eine große Ammoniumprotonensignalbreite verantwortlich sein können, gleichzeitig aber immer noch zulassen eine (gemittelte) Kopplung im  $CH_2$  Signal zu detektieren, beinhalten die Existenz eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Konformationsisomeren und/ oder eines dynamischen Gleichgewichts innerhalb der DHB. In letzterem Fall kann das Proton zwei unterschiedliche Positionen zwischen dem Stickstoff und dem Hydrid (H8)<sup>††††</sup> innerhalb des Moleküls einnehmen: eine relativ nah zu N und weit weg von H8 und die zweite genau umgekehrt (weit weg von N und so nah zu H8, dass sich ein side-on gebundener  $H_2$ -Komplex bildet). Dies kann mit der Tautomerie verglichen werden, die in anderen Systemen, welche intramolekulare DHBs enthalten, gefunden wurde (Schema 4.15). Bei den Konformationsisomeren handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um zwei Strukturen, wie sie in Schema 4.16 dargestellt sind: **50(1)** ist identisch mit der Struktur im Festkörper. Deshalb wird davon ausgegangen, dass dies auch die stabilere in Lösung ist. Hinweise zur Existenz des Konformeren **50(2)** wurden kürzlich während Studien zu ähnlichen Verbindungen, in denen **TMP** durch eine 2,2,4-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolineinheit ersetzt wurde, gefunden.<sup>[250]</sup> Erst kürzlich wurde in einer weiteren Untersuchung, die von Berke und Mitarbeitern durchgeführt wurde, ein ähnliches Gleichgewicht zwischen Konformeren des Piperidiniumborats **35** gefunden.<sup>[242]</sup> Beide dargestellten Gleichgewichte können zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen des NH-Protons führen, welche dann aufgrund einer mittleren Austauschrate bei RT als ein koalesziertes breites Signal erscheinen.



**Schema 4.15:** Mögliche Tautomerie von **50** in Lösung.

<sup>††††</sup> Das N-gebundene Proton wird H1 und das B-gebundene Hydrid wird H8 genannt.



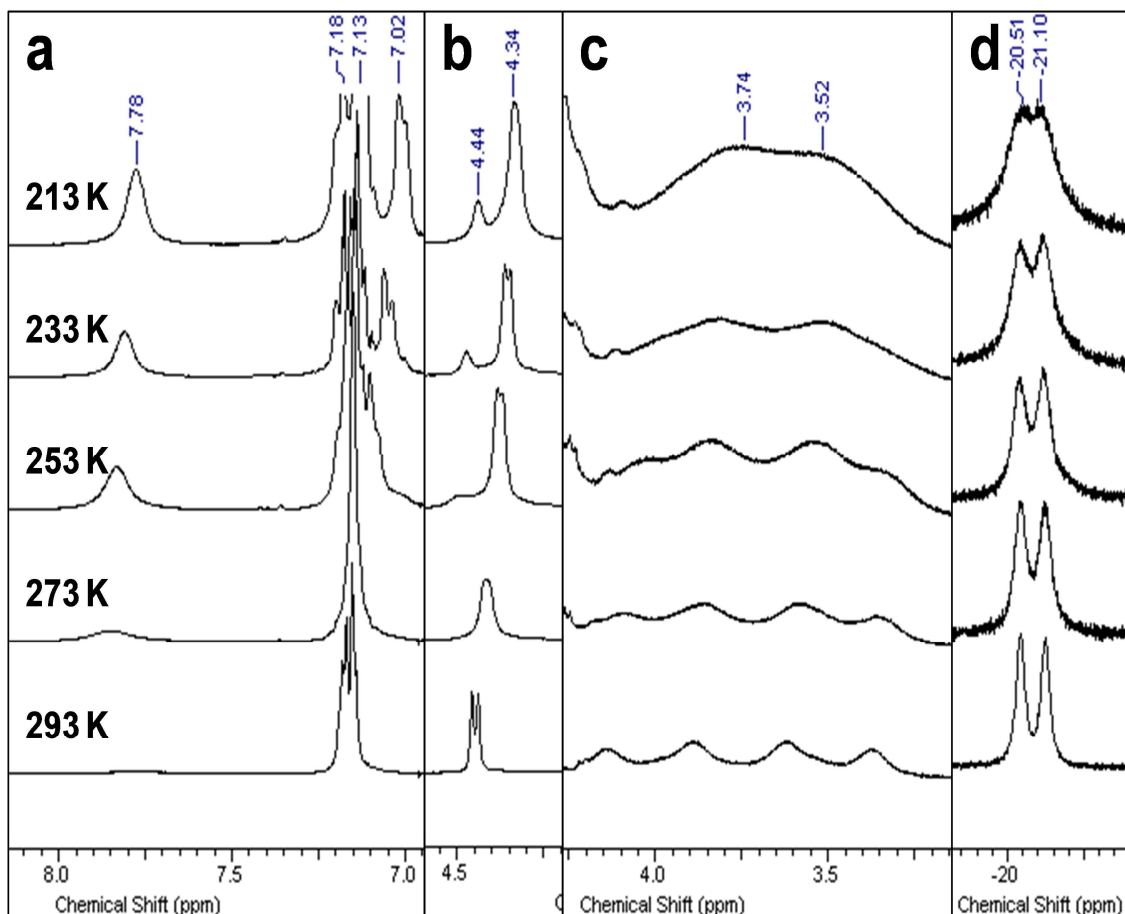
**Schema 4.16:** Das schematisch dargestellte Gleichgewicht zwischen zwei Konformeren von **50** in Lösung.

Ein weiterer Mechanismus, der die Dublettstruktur in der  $CH_2$ -Resonanz aufgrund der Kopplung zwischen aminischen und benzylicischen Protonen erhält, aber gleichzeitig zu einer ausgeprägten  $NH$ -Signalverbreiterung führt, ist die Quadrupolrelaxation von  $^{14}N$  (Kernspin = 1). Dies, abhängig von der Geschwindigkeit der Relaxation, entkoppelt  $^1J_{NH}$  komplett oder teilweise. Als Folge dieser Selbstentkopplung erscheint das aufgrund der  $^1H$ - $^{14}N$ -Kopplung eigentlich erwartete 1:1:1-Triplett im  $^1H$ -NMR-Spektrum als ein einzelnes breites Signal (wie dies bei den meisten organischen Molekülen der Fall ist).<sup>[267]</sup> Die verminderte Rotationsmittelung führt zu einer Verringerung der Symmetrie der intramolekularen elektronischen Umgebung von  $^{14}N$ . Dies verbessert die Selbstentkopplung durch Quadrupolrelaxation, was zu einer weiteren Verringerung der  $NH$ -Signalbreite führt. Eine NMR-Messung bei tiefen Temperaturen oder beim Einsatz eines viskosen Lösemittels verringert die Geschwindigkeit molekularer Bewegungen (d.h. die molekulare Korrelationszeit wird verlängert) und kann deshalb dafür eingesetzt werden, den zuvor genannten Effekt zu intensivieren.<sup>[267, 269, 270]</sup>

Messungen in  $DMSO-D_6$  sowie bei tiefen Temperaturen wurden durchgeführt, um die zuvor genannten Mechanismen (Schema 4.15 und Schema 4.16) zu untersuchen. Das Spektrum in  $DMSO-D_6$  zeigt eine einzige  $NH$ -Resonanz mit einer Breite von nur  $\Delta\nu_{1/2} = 12$  Hz (Abbildung 4.6d) und gleichzeitig konnte die Kopplung zu den benzylicischen Protonen immer noch anhand des  $CH_2$ -Dubletts ( $^3J_{HH} = 3.3$  Hz) detektiert werden. Des Weiteren konnten auch bei Tieftemperaturmessungen (Abbildung 4.7a-c) keine neuen  $NH$ -Signale, die unterschiedlichen Tautomeren / Konformeren zuzuordnen wären, erkannt werden. Aus diesem Grund können das Gleichgewicht der Tautomeren

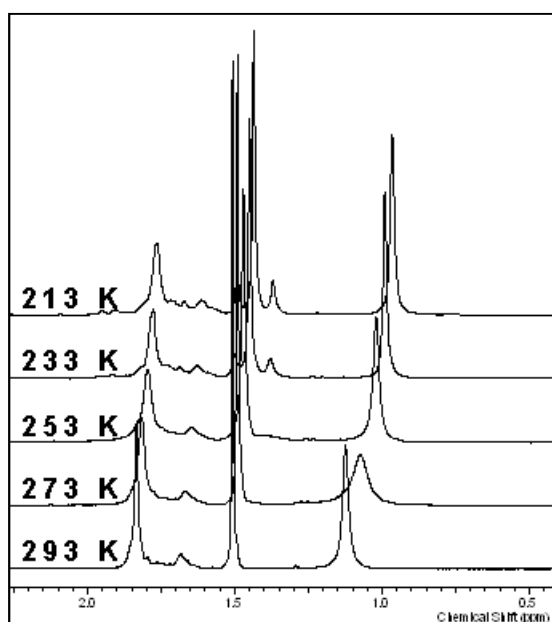


**50(a)** und **49-H<sub>2</sub>** und die Konformationsänderung zwischen **50(1)** und **50(2)** als bedeutender Beitrag zur Signalverbreiterung ausgeschlossen werden. Sehr wahrscheinlich würden starke Wasserstoffbrückenbindungen mit DMSO-D<sub>6</sub> die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_1$  und  $k_2$  so sehr verlangsamen, dass die einzelnen NH-Signale bei den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen aufgelöst würden. Stattdessen stammt die relativ schmale Signalbreite in DMSO-D<sub>6</sub> von verbesserter <sup>14</sup>N-Quadrupolrelaxation, die durch verlangsamte Rotationen in dem viskoserem DMSO-D<sub>6</sub> verursacht wird. Dies führt zu einer vollständigeren Selbstentkopplung von <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> und demnach zu einer geringeren Peakbreite. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, wobei die NH-Signalbreite mit sinkender Temperatur abnimmt (Abbildung 4.7a;  $\Delta\nu_{1/2} = 19$  Hz bei 213 K).



**Abbildung 4.7:** Tieftemperatur-NMR-Spektren von **50** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. a) NH (~ 7.8 ppm) und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (~ 7.1 ppm) <sup>1</sup>H-NMR-Signale; b) CH<sub>2</sub> <sup>1</sup>H-NMR-Signale; c) BH <sup>1</sup>H-NMR-Signale; d) <sup>11</sup>B-NMR-Signale.

In Abbildung 4.7b ist ersichtlich, dass sich das  $CH_2$ -Signal bei tiefen Temperaturen in ein großes ( $\sim 4.34$  ppm) und ein kleines Signal ( $\sim 4.44$  ppm) aufteilt, was durch die beiden zuvor genannten Tautomeren bzw. Konformeren zustande kommen könnte. Gleichzeitig verschwindet die Kopplung zu  $NH$ , was wahrscheinlich in der langsameren Rotation begründet liegt, die zu Signalverbreiterung führt. Das Verhältnis der beiden  $CH_2$ -Signale liegt schätzungsweise in der Größenordnung von 9:1, was damit auch das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wäre. Wie schon zuvor erwähnt, ist **50(1)** das stabilere Konformer und deshalb gilt  $k_1 > k_2$ . Durch die Temperaturerniedrigung erscheinen gleichermaßen zusätzliche Signale für die Wasserstoffatome des Piperidinrings (Abbildung 4.8; 2.0 – 1.3 ppm). Deshalb wird davon ausgegangen, dass die beiden Konformationsisomere wie in Schema 4.16 dargestellt tatsächlich existieren.



**Abbildung 4.8:**  $^1H$ -NMR-Spektren von **50** in  $CD_2Cl_2$  bei tiefen Temperaturen. Zu sehen ist die vergrößerte Region der aliphatischen Protonen des **TMP**-Teils.

Das  $BH$ -Signal in Abbildung 4.7c ist nicht verschoben, aber die Form des Quartetts wird bei niedrigen Temperaturen nicht mehr aufgelöst. Dies ist auch eine Folge von Signalverbreiterung, die von eingeschränkter Rotation und schnellerer Relaxation herrühren könnte. Der dementsprechende Effekt kann auch im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (Abbildung 4.7d). Das gut aufgelöste Dublett wird breiter bei

abnehmender Temperatur, verändert sich aber sonst in keiner Weise. Des Weiteren ist dies das einzige Signal, das detektiert wird. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich die Umgebung des  $^{11}\text{B}$  und H8 mit der Umwandlung von **50(1)** in **50(2)** nicht drastisch ändert.

#### 4.1.5.5 Bestimmung des intramolekularen H $\cdots$ H-Abstands in Lösung

Nachdem die genaue Struktur von **50** zuvor im Festkörper bestimmt wurde, sollte auch dessen Struktur in Lösung untersucht werden, da das die Umgebung ist, in der die Wasserstoffaktivierung, die -freisetzung und der -transfer stattfinden. Deshalb wurden  $T_1$ -Relaxationsmessungen des aktivierten Wasserstoffs innerhalb von **50** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Laut Gleichung I hängt die Relaxationsrate  $1/T_1(\text{H-H})$  eines Protons aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit einem anderen Proton von deren interatomarem Abstand  $r_{\text{H-H}}$  ab. Die Symbole  $\gamma$ ,  $\hbar$ ,  $\tau_c$  und  $\omega$  bezeichnen jeweils das gyromagnetische Verhältnis, das Planck'sche Wirkungsquantum/ $2\pi$ , die Korrelationszeit und die Larmorfrequenz. Der Einsatz von minimalen Relaxationszeiten  $T_1(\text{min})$  erlaubt die Verwendung von Gleichung II und damit eine einzige Korrelationszeit  $\tau_c$ . So wie für kleine H $\cdots$ H-Abstände erwartet, sind die ermittelten  $T_1(\text{min})$ -Zeiten eher kurz: 44.8 ms für B-H ( $T_1(\text{min})_{\text{H1}}$ ) und 92.1 ms für N-H ( $T_1(\text{min})_{\text{H8}}$ ) bei 213 K und 300 MHz (Abbildung 4.9). Wie aus Gleichung III ersichtlich, entspricht die gemessene Relaxationsrate  $1/T_1(\text{H})$  der Summe aller Relaxationsraten, die auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit allen anderen Protonen  $\text{H}_i$  und anderen NMR-aktiven Kernen X in naher Nachbarschaft zu H basieren. Weil beide H-Atome (H1, H8) zusätzlich in engem Kontakt zu anderen Kernen stehen, die zu einem großen Teil zur schnellen Relaxation beitragen (im Speziellen B-, F-, N- und andere H-Atome), ist das ursprüngliche  $T_1$ -Kriterium, wie es von Crabtree und Hamilton definiert wurde, nicht gültig.<sup>[271]</sup> Stattdessen wurde der durch Halpern und Mitarbeiter weiterentwickelte Ansatz verwendet, um den H $\cdots$ H-Abstand in Lösung zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden die Gleichungen I und IV verwendet, um die einzelnen Anteile der Dipol-Dipol-Relaxation an den beobachteten Relaxationsraten  $1/T_1(\text{min})_{\text{H1}}$  und  $1/T_1(\text{min})_{\text{H8}}$  zu bestimmen. Die Abstände ( $r_{\text{H-H}}$ ,  $r_{\text{H-X}}$ ) zwischen H1 bzw. H8 und anderen Kernen wurden aus der mittels Neutronenbeugung gemessenen

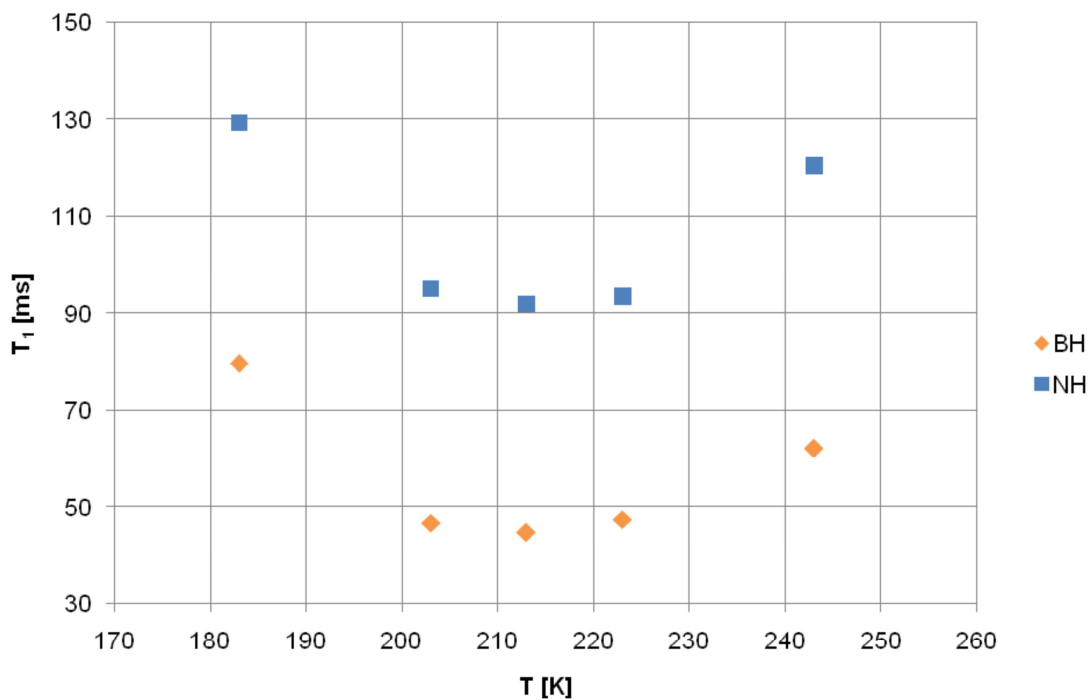
Struktur erhalten.<sup>[272]</sup> Zusätzlich wurde auch die natürliche Häufigkeit der unterschiedlichen Isotope mit einberechnet.

$$\frac{1}{T_1(H-H)} = \frac{3\gamma_H^4 \hbar^2}{10r_{H-H}^6} \times \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_H^2 \tau_c^2} \right] \quad (I)$$

$$\tau_c = \frac{0.6158}{\omega} \quad (II)$$

$$\frac{1}{T_1(H)} = \sum_i \frac{1}{T_1(H-H_i)} + \sum_X \frac{1}{T_1(H-X)} \quad (III)$$

$$\frac{1}{T_1(H-X)} = \frac{2\gamma_H^2 \gamma_X^2 \hbar^2}{15r_{H-X}^6} I(I+1) \times \left[ \frac{3\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_H + \omega_X)^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H - \omega_X)^2 \tau_c^2} \right] \quad (IV)$$



**Abbildung 4.9:** Graphische Auftragung der <sup>1</sup>H-T<sub>1</sub>-Messungen von B-H und N-H als Funktion der Temperatur, um T<sub>1</sub>(min)<sub>H1</sub> und T<sub>1</sub>(min)<sub>H8</sub> zu ermitteln.

Diese Werte wurden anschließend verwendet, um Gleichung III zu lösen und damit T<sub>1</sub>(min)<sub>H1-H8</sub> und T<sub>1</sub>(min)<sub>H8-H1</sub> zu erhalten. Deshalb wurden zwei voneinander unabhängige Werte für den H1-H8-Abstand aus den Berechnungen erhalten, die auf unterschiedlichen T<sub>1</sub>(min)-Werten basieren: T<sub>1</sub>(min)<sub>H1</sub> führte zu 1.72 Å und T<sub>1</sub>(min)<sub>H8</sub> zu 1.69 Å (Tabelle 7.6).

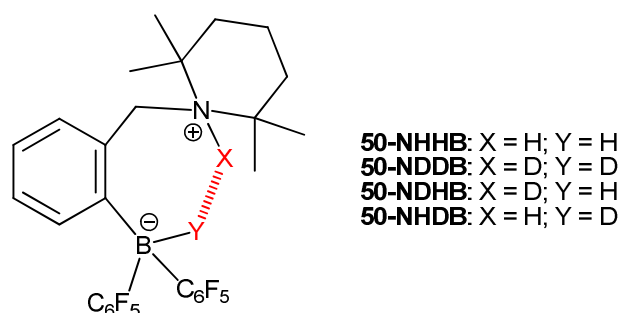
Zusätzlich wurden die gemessenen 300 MHz- $T_1$ -Daten mit zwei theoretisch angepassten Kurven (für H1 und H8) ausgewertet. Dies ergab H1···H8-Abstände von 1.77 bzw. 1.68 Å. Des Weiteren konnten dadurch die Korrelationszeiten bei 213 K für H1 und H8 ermittelt werden ( $4.6 \cdot 10^{-10}$  bzw.  $3.4 \cdot 10^{-10}$  s). Dies lässt darauf schließen, dass die in geringem Maße vorhandene anisotrope Molekularbewegung in **50** nur einen kleinen Einfluss auf die durch oben beschriebene Methoden ermittelten H···H-Abstände hat und der Fehler gering ist.<sup>[261, 273]</sup>

Es ist offensichtlich, dass beide Ansätze ( $T_1(\text{min})$  und vollständige  $T_1$ -Kurvenanpassung) auf einigen Annahmen beruhen, insbesondere auf den interatomaren Abständen, die aus der Einkristallneutronenstrukturanalyse erhalten wurden. Um die beschriebenen Ergebnisse zu bestätigen, wurden deshalb von Heikkinen weitere NMR-Studien durchgeführt. Die Messungen des selektiven 1D-NOE bei 500 MHz und RT ergaben einen H1···H8-Abstand von 1.63 Å, 2D-NOESY-Daten resultierten in 1.65 Å.<sup>[261]</sup>

Damit konnte gezeigt werden, dass die interprotonischen H1···H8-Abstände, die aus unterschiedlichen NMR-Experimenten ermittelt wurden, in einem vernünftigen Maß miteinander übereinstimmen und deshalb einen starken Beweis dafür liefern, dass eine ähnliche Struktur von **50**, wie sie durch Neutronen- und Röntgenbeugung erhalten wurde, auch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung aufrechterhalten bleibt. Zusammengefasst legen die gesammelten NMR-Daten eine kurze DHB in der Größenordnung von 1.6 – 1.8 Å nahe, was gut mit den im Festkörper ermittelten 1.67 Å übereinstimmt. Bei Temperaturen über RT wird davon ausgegangen, dass die DHB in **50** in Lösung sogar noch kürzer wird.

#### 4.1.6 Aufklärung der Reaktivität von **49** / **50** mit Hilfe von D-Isotopenmarkierung

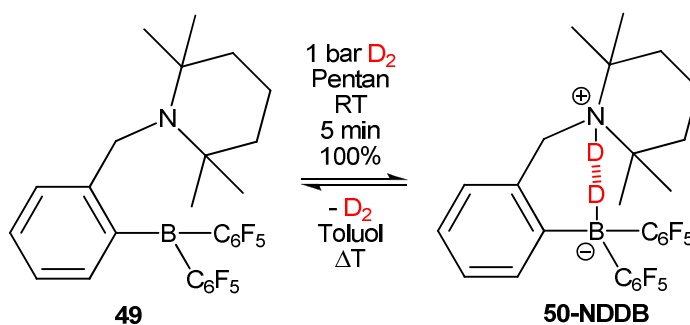
Um die Reaktivität des aktivierten Wasserstoffs in **50** besser untersuchen zu können, wurden gezielte Deuterierungsexperimente durchgeführt. Zur besseren Unterscheidung der Isotopologen wird eine erweiterte Nomenklatur entsprechend Schema 4.17 eingeführt.



**Schema 4.17:** Molekülstruktur verschiedener Isotopologen des *ansa*-Ammoniumborats **50-NXYB**.

#### 4.1.6.1 Synthese und NMR-spektroskopische Untersuchungen von **50-NDDB**

Das deuterierte *ansa*-Ammoniumborat **50-NDDB** wurde analog zu **50-NHHB** dargestellt: Eine gelbe Pentanlösung von **49** reagierte schnell mit  $D_2$  bei RT und ergab eine weiße Suspension von **50-NDDB** in quantitativer Ausbeute (Schema 4.18). Bei 110 °C schlug eine zunächst farblose Toluollösung von **50-NDDB** genau wie das *ansa*-Ammoniumborat **50-NHHB** nach gelb um, was darauf hinweist, dass **49** nicht nur  $H_2$  sondern auch  $D_2$  reversibel aktivieren kann.



**Schema 4.18:** Reversible  $D_2$ -Aktivierung durch das System **49** / **50-NDDB**.

Beim Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von Dichlormethan- $D_2$ -Lösungen von **50-NDDB** und **50-NHHB** wird Folgendes beobachtet: Die  $^{19}F$ -NMR-Spektren sind identisch ( $\Delta\delta_{p,m} = 3.40$  ppm); die  $^{11}B$ -Resonanz zeigt ein Singulett bei -21.07 ppm anstatt eines Dubletts; die  $^1H$ -Spektren sind bis auf folgende Ausnahmen größtenteils identisch: Das breite Quartett bei 3.76 ppm und das breite Singulett bei 7.77 ppm fehlen und das  $CH_2$ -Signal bei 4.44 ppm erscheint als Singulett anstatt als Dublett. Diese Daten

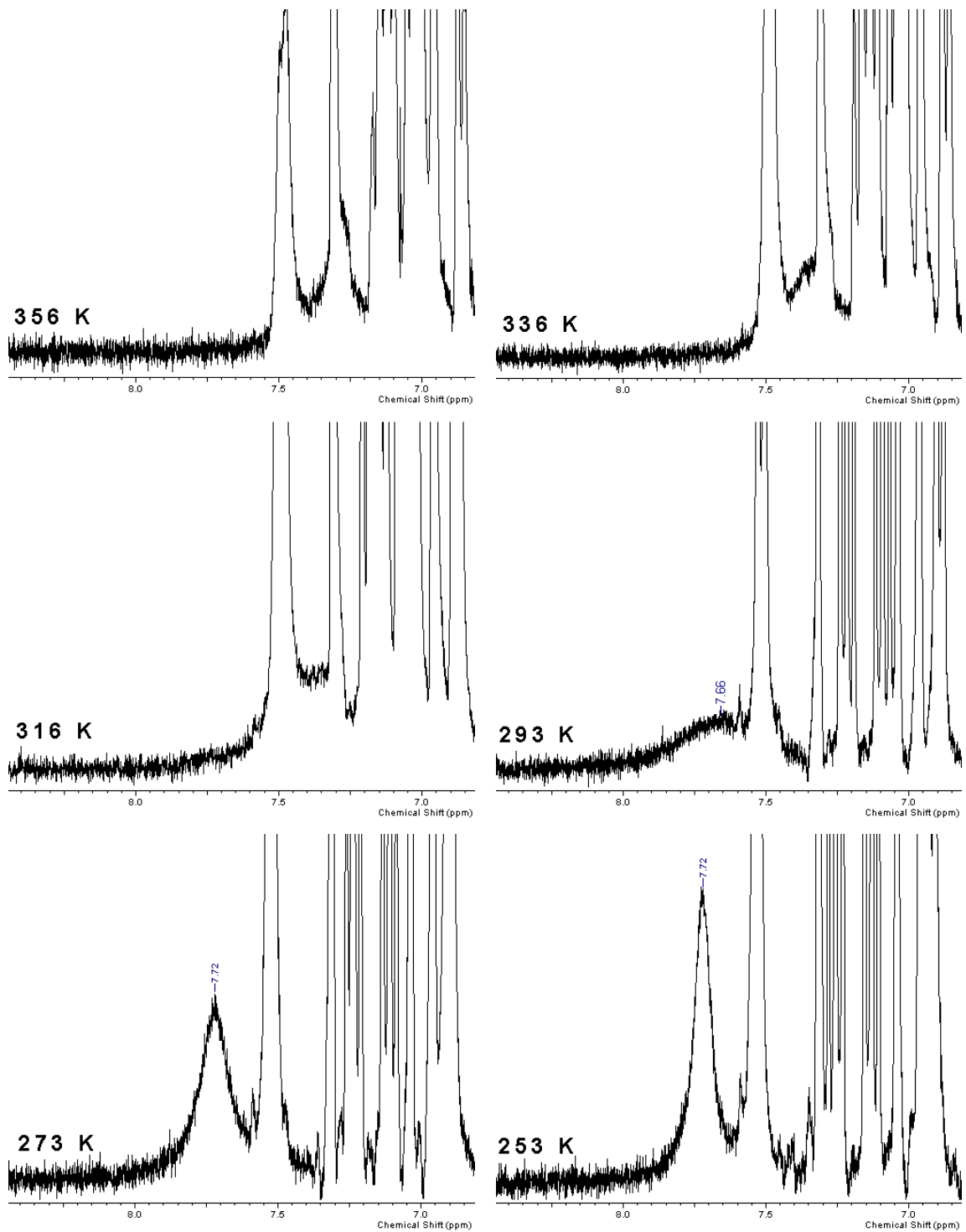
stimmen vollständig mit der Formulierung von **50-NDDB** als einziges Produkt überein. Hier werden die Kopplungen zu Deuterium nicht aufgelöst, weil sie kleiner sind als zu Protonen ( $J_{HD} \approx J_{HH}/6.5$ ) und das quadrupolare D relaxiert wahrscheinlich schneller.<sup>[274]</sup> Das  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die *ND*- bzw. *BD*-Resonanzen als breite Singulett bei 7.21 bzw. 3.76 ppm. Auch hier treten die  $^1J$ -Kopplungen zwischen beiden Deuteriumatomen durch die Breite der Signale nicht in Erscheinung. Letzteres der beiden Signale sollte aufgrund der Kopplung zum  $^{11}\text{B}$ -Kern als Quartett erscheinen, aber auch diese Kopplungskonstante scheint in Relation zur Signalbreite zu klein zu sein, um die Feinstruktur aufzulösen. Der *ND*-Peak ist im Vergleich zum entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Signal von **50-NHHB** um 0.56 ppm hochfeldverschoben. Solch ein Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen zwei Wasserstoffen ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ) wird als primärer Isotopeneffekt  $^p\Delta^1\text{H(D)} = \delta(\text{NH}) - \delta(\text{ND})$  bezeichnet. In diesem Fall ist er recht groß und positiv gerichtet. Vergleicht man diesen Wert mit der Literatur, so weist er auf die Existenz einer starken Wasserstoffbrückenbindung hin, wie es im Detail von Dziembowska und Rozwadowski beschrieben wurde – bei **50-NHHB** bedeutet es demnach eine starke DHB.<sup>[275]</sup> Gleichgewichts- und intrinsische Isotopeneffekte auf die chemische Verschiebung wurden schon zuvor in der Literatur diskutiert. Erstere sind in unterschiedlichen Nullpunktsenergien der verschiedenen Gleichgewichtszustände begründet und letztere stammen von geometrischen Isotopeneffekten, die durch anharmonische grundisotopische Schwingungen ausgelöst werden.<sup>[276]</sup>

Zu Beginn wurde angenommen, dass der große Wert des Isotopeneffekts auf das Vorhandensein eines Doppelmuldenpotentials und demnach auf die in Schema 4.15 dargestellte Tautomerie innerhalb des Systems **50-NXYB** in Lösung hindeutet. Es wurde allerdings gezeigt, dass alle zuvor genannten Effekte zu dem gemessenen Wert beisteuern.<sup>[277]</sup> Deshalb weisen die beschriebenen Effekte doch nicht auf Tautomerie hin. Falls solch eine Tautomerie existieren würde, dann wäre der interatomare Wasserstoffabstand in **49-H<sub>2</sub>** so klein, dass ein side-on gebundener H<sub>2</sub>-Komplex wahrscheinlich wäre.<sup>[278]</sup> Solch eine Struktur würde einen schnellen Austausch zwischen zwei Wasserstoffen durch klassische und quantenmechanische Effekte implizieren.<sup>[279]</sup> Dies würde wiederum zur Koaleszenz der *NH*- und *BH*-Signale im NMR-Spektrum führen, was allerdings nicht beobachtet werden kann. Demnach können

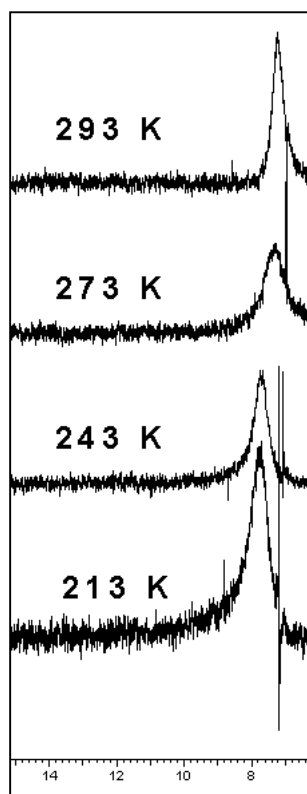
eine Tautomerie in **50**, wie es in Schema 4.15 dargestellt ist, und auch ein Doppelmuldenpotential unter den in dieser Arbeit aufgeführten Bedingungen ausgeschlossen werden.

Berichte über solche Isotopeneffekte bzgl. DHBs konnten nicht gefunden werden; es wurden ausschließlich die weit verbreiteten Wasserstoffbrückenbindungen zu O, N und S im Detail untersucht (s. hierzu Kohen, Limbach<sup>[280]</sup> und die darin genannten Literaturstellen). Aus diesem Grund wurden <sup>1</sup>H-NMR-Messungen von **50-NHHB** in Brombenzol-D<sub>5</sub> im Temperaturbereich zwischen 253 und 356 K (Abbildung 4.10) und <sup>2</sup>H-NMR-Messungen der Produkte aus der Aktivierung von HD durch **49** in Dichlormethan zwischen 213 und 293 K (Abbildung 4.11) durchgeführt. Obwohl der *NH*-Peak durch überlappende aromatische Signale verdeckt wird, ist eindeutig erkennbar, dass das *NH*-Signal von **50-NHHB** mit zunehmender Temperatur zu höherem Feld hin verschoben ist. Gleichzeitig ist das *ND*-Signal bei sinkender Temperatur zu tieferem Feld hin verschoben. Die Größenordnung der beobachteten Veränderung in der chemischen Verschiebung liegt in beiden Fällen bei ~ 0.5 ppm. Dies deutet auf zwei mögliche Strukturen des *NH*- bzw. *ND*-Teils hin – eine Hoch- und eine Tieftemperaturstruktur. Aufgrund unterschiedlicher Bindungsstärken von H und D tritt der Übergang zwischen den Strukturen in beiden Fällen bei unterschiedlichen Temperaturen auf. Die Struktur des *NH* ändert sich zwischen 293 und 316 K, während sich die des *ND* zwischen 243 und 273 K umwandelt. Es wird davon ausgegangen, dass die beiden Strukturen durch schwache Wechselwirkungen zwischen *NH* bzw. *ND* und dem Lösemittel entstehen, da die Änderung der chemischen Verschiebungen von *NH* bzw. *ND* bei den unterschiedlichen Temperaturen dem gut dokumentierten Verhalten von weit verbreiteten Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, entsprechen (Wasser, Hydroxyle, Amine etc.).<sup>[267, 268]</sup> Die Verschiebung von X hin zu tieferem Feld deutet auf eine stärker ausgebildete Bindung zum N hin, d.h. eine verkürzte N-X Bindung bei tieferen Temperaturen erlaubt X, seine Elektronen effizienter mit N zu teilen, was zur Entschirmung von X führt. Die Verschiebung hin zu höherem Feld bei erhöhten Temperaturen wird durch eine schwächere N-X-Bindung verursacht, die wahrscheinlich durch einen vergrößerten N-X-Abstand und damit erhöhter Elektronendichte am X verursacht wird.





**Abbildung 4.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **50-NHHB** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$  bei verschiedenen Temperaturen. Zu sehen ist der vergrößerte Ausschnitt um das *NH*-Signal der Spektren.



**Abbildung 4.11:**  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung der Reaktionsprodukte aus der Aktivierung von HD durch **49** bei tiefen Temperaturen. Zu sehen ist der vergrößerte Ausschnitt um das ND-Signal der Spektren.

#### 4.1.6.2 H-D-Austausch in Lösung

Sobald **50-NHHB** in einer Methanol- $\text{D}_1$  / Benzol-Mischung (40/60) bei RT gelöst wird, findet H-D-Austausch statt. Durch Entfernen des Lösemittels und erneuter Zugabe einer frischen  $\text{CH}_3\text{-OD} / \text{C}_6\text{H}_6$ -Mischung wird **50-NHHB** komplett in **50-NDHB** umgewandelt. Protische Lösemittel führten in gleicher Art und Weise zur Rücküberführung von **50-NDHB** nach **50-NHHB**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **50-NDHB** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt ein breites Quartett bei 3.72 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{HB}} = 76$  Hz, was – wie zuvor schon im Fall von **50-NHHB** berichtet – auf das Vorhandensein des BH-Hydrids zurückzuführen ist. Eine Kopplung zu ND kann wegen der Breite des Signals nicht aufgelöst werden. Das breite Singulett des protischen NH fehlt, aber alle anderen Resonanzen bleiben erhalten. Das  $\text{CH}_2$ -Signal bei 4.44 ppm ist aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstante zu ND ein Singulett. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz bei -20.86 ppm (Dublett,  $^1J_{\text{BH}} = 77$  Hz) und die Differenz der chemischen Verschiebung der F-Atome

( $\Delta\delta_{p,m} = 3.40$  ppm) sind konsistent mit einem vierfach koordinierten, anionischen Bor.<sup>[212, 224-226]</sup> Daraus kann geschlossen werden, dass sich die sterische und elektronische Struktur des Moleküls durch die Deuterierung nicht wesentlich ändern. Im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Singulett bei 7.20 ppm zu sehen welches *ND* zugeordnet wird. Der primäre Isotopeneffekt existiert auch in diesem Molekül und ist auch von gleicher Größe wie in **50-NDDB** (0.57 ppm).

Wird eine farblose Toluol- $\text{D}_8$ -Lösung von **50-NDHB** für mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt, so bleibt das Molekül unverändert bestehen. Mit Hilfe von multinuklearer NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich **50-NHDB** nicht bildet, was bedeutet, dass keinerlei Rotation von  $\text{D}^{\cdots}\text{H}$  stattfindet. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung beschreiben Piers et al. das Gleiche anhand des Ionenpaars  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[\text{DB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  bis 100 °C in einer  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ -Lösung.<sup>[281]</sup> Oberhalb von 65 °C beginnt sich die farblose Lösung leicht gelblich zu verfärben und es konnten Signale für **49** im NMR-Spektrum erkannt werden. Somit scheinen Austauschreaktionen auf den N-gebundenen Wasserstoff beschränkt zu sein, wobei der B-gebundene Wasserstoff so lange auf dieser Position verbleibt, bis sich **49** bildet. Dies ist ein weiterer experimenteller Beweis dafür, dass **49-H<sub>2</sub>** und damit auch die in Schema 4.15 dargestellte Tautomerie nicht unter den genannten Bedingungen existieren kann.

Um **50-NHDB** zu synthetisieren, wurde eine Vorgehensweise ähnlich der für **50-NDHB** angewendet. Hierbei wurde **50-NDDB** als Edukt eingesetzt und bei RT in einer Methanol / Benzol-Mischung (40/60) gelöst. Nach Rühren, Entfernen des Lösemittels im Vakuum und nochmaliger Wiederholung dieser Schritte wurde **50-NDHB** als weißer kristalliner Feststoff in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten.

Die *NH*-Resonanz wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als breites Singulett bei 7.70 ppm detektiert und die  $\text{CH}_2$ -Gruppe bedingt ein Dublett bei 4.44 Hz ( $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz), so wie auch im entsprechenden Spektrum von **50-NHHB**. Im Unterschied hierzu erscheint um 3.8 ppm kein breites Quartett, aber stattdessen wird ein breites Singulett bei 3.80 ppm im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgezeigt. Dies stimmt mit einem *BD*-Fragment überein und zusätzlich zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -21.15 ppm, wobei der Unterschied der chemischen Verschiebung der F-Atome  $\Delta\delta_{p,m} = 3.39$  ppm beträgt, was auf ein vierfach koordiniertes, anionisches Borat hindeutet.<sup>[212, 224-226]</sup> **50-NDHB** verhält

sich genau gleich zu **50-NHDB**: Nur das Wasserstoffatom, das an N gebunden ist, wird leicht in Lösung ausgetauscht, aber es kann keine Rotation von H-D bei erhöhter Temperatur experimentell nachgewiesen werden, bevor sich **49** bildet und Deuteriumhydrid freigesetzt wird.

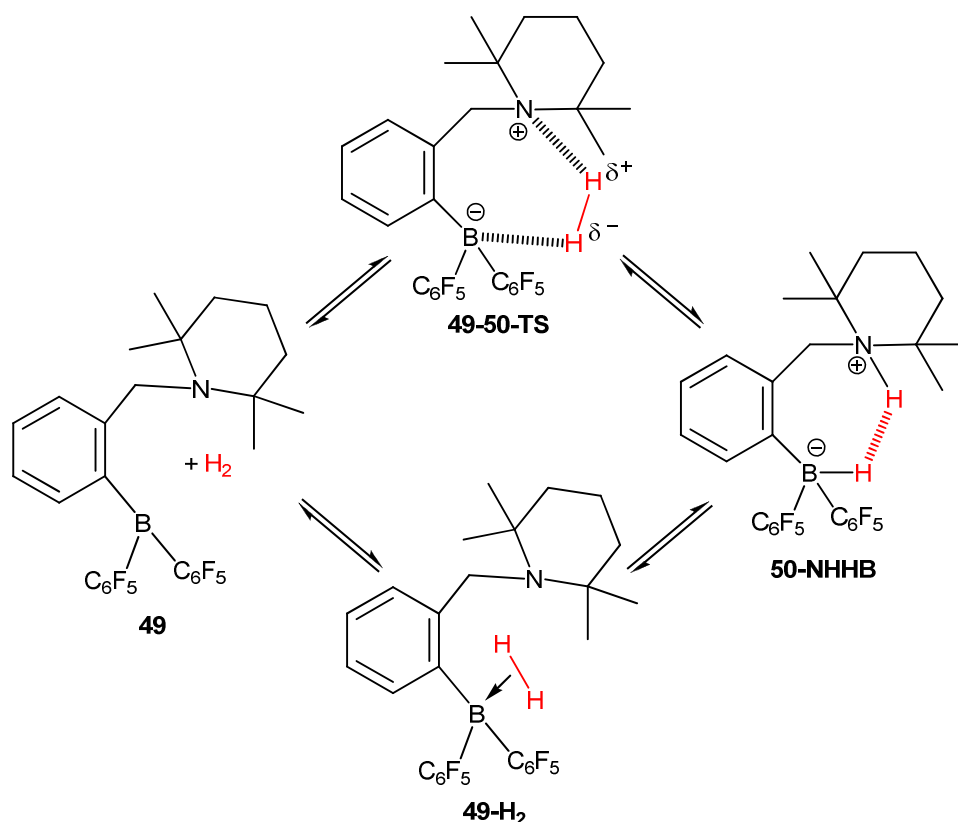
### 4.1.6.3 Reaktion zwischen **49** und HD

Reagiert HD-Gas bei RT mit einer gelblichen Pentanlösung von **49**, so bildet sich innerhalb von wenigen Minuten ein weißer Niederschlag. Mit Hilfe von multinuklearen NMR-, FT-IR- oder HRESI-TOF-MS-Analysenmethoden konnte nicht ermittelt werden, ob sich ausschließlich **50-NHDB** und **50-NDHB** oder alle vier möglichen Isomere (**50-NHHB**, **50-NHDB**, **50-NDHB**, **50-NDDB**) bilden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich 2D-NOESY-NMR-Studien von reinem **50-NHHB** als Standard, der Reaktionsmischung sowie Kontrollmessungen äquimolarer **50-NHDB** / **50-NDHB**-Lösungen durchgeführt.<sup>[261]</sup> Analysen der *NH-HB*-Cross-Peak-Volumina sowohl in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wie auch in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ergaben, dass intermolekularer Protonenaustausch in allen Fällen stattfindet. Wie schon zuvor erwähnt, stellt die sorgfältige Probenpräparation sicher, dass nur geringste Spuren von Wasser vorhanden sein können, was *NH*-Austausch zwischen den Wasserrückständen weitgehend unmöglich macht. Auf der anderen Seite können minimale Mengen an Wasser (µg/mL) nicht ausgeschlossen werden, so dass Wasser als Protonenträger wirkt und Protonenaustausch zwischen zwei Molekülen **50-NXYB** über H<sub>2</sub>O stattfinden kann. Ein weiterer möglicher Mechanismus könnte die Migration der Protonen über die freien Elektronenpaare der F-Atome sein (bzw. der Cl-Atome im Fall von CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösemittel). Zwischen zwei Ammoniumgruppen können die Protonen nicht direkt ausgetauscht werden, da freie Elektronenpaare fehlen.

Zusammengefasst verhindert der schnelle intermolekulare Protonentransfer den eindeutigen Beweis eines intramolekularen Mechanismus der Wasserstoffspaltung durch **49**. Jedoch zeigen Experimente, dass die sehr starke LA **BCF** während H<sub>2</sub>-Aktivierung durch **49** unverändert bleibt.<sup>[261]</sup> Diese Tatsache und theoretische Berechnungen unterstützen intramolekulare Wasserstoffaktivierung.<sup>[248]</sup> Im Anschluss

an die Aufspaltung des Wasserstoffs kann dann Protonenaustausch mit Hilfe von geringsten Wassermengen stattfinden, so wie zuvor vorgeschlagen.

Gleichzeitig zeigen  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte von **49** und HD in Lösung ein Verhältnis von N-gebundenen H- bzw. D- und B-gebundenen H- bzw. D-Atomen von 1:1. Somit kann kein kinetischer Isotopeneffekt (KIE) beobachtet werden. Dies überrascht nicht, da ab initio Studien zur  $\text{H}_2$ -Spaltung durch **49** einen frühen Übergangszustand (**50-TS** in Schema 4.19) in einem konzertierten Mechanismus finden.<sup>[248]</sup> In dieser Struktur ist die  $\text{H}_2$ -Bindung nur leicht verlängert und die B-H- und N-H-Bindungen bilden sich simultan.



**Schema 4.19:** Mögliche Übergangszustände bei der Wasserstoffaktivierung durch **49**.

Auf der anderen Seite kann auch die Bildung eines  $\eta^2$ -gebundenen Addukts zwischen **49** und Wasserstoff (**49-H<sub>2</sub>** in Schema 4.19) die Abwesenheit eines KIE erklären. Dann wäre die Bindung von  $\text{H}_2$  an das Lewis-acide Borzentrum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, bevor die intramolekulare Deprotonierung des Addukts durch den Lewis-basischen N stattfindet und sich schließlich **50-NHHB** bildet.

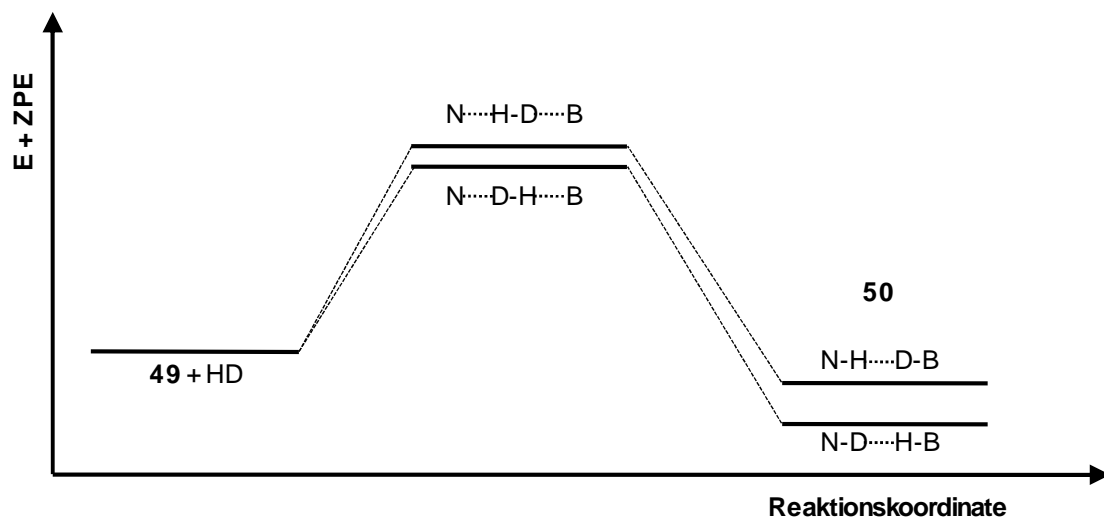
In den theoretischen Berechnungen konnte kein  $\eta^2$ -H<sub>2</sub>-Übergangszustand gefunden und in erwärmten Lösungen von **50-NHDB** und **50-NDHB** konnte auch keine Rotation von H-D beobachtet werden. Somit fehlt auch ein experimenteller Beweis für **49-H<sub>2</sub>** und folglich wird davon ausgegangen, dass **49-H<sub>2</sub>** nicht als Übergangszustand existiert.

Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Fan et al., die den Reaktionsweg über eine FLP-basierte side-on Wasserstoffaktivierung bevorzugen – ähnlich zu Übergangsmetall-H<sub>2</sub>  $\sigma$ -Bindungskomplexen.<sup>[108]</sup> Obwohl **49-H<sub>2</sub>** experimentell nicht nachgewiesen werden konnte, ist solch eine Struktur entlang der Reaktionsachse von **49** nach **49-50-TS** möglich. In ähnlichen Systemen ist es zudem denkbar, dass aufgrund anderer energetischer Verhältnisse eine Struktur mit einem side-on gebundenen H<sub>2</sub> den Übergangszustand bildet. Gao et al. berichteten von einem Intermediat auf dem Protonentransfer-Reaktionsweg, der aus dem H<sub>2</sub>- $\sigma$ -Bindungskomplex (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>) $\cdots$ PH<sub>3</sub> besteht und sie hoben auch den DHB-Charakter des B-H $\cdots$ H-P-Komplexes hervor.<sup>[282]</sup> Der konzeptionell verwandte Mechanismus der **BCF**-katalysierten Hydrosilylierung unterschiedlicher funktioneller Gruppen, welcher ein Boran-Silan-Addukt während der Aktivierung beinhaltet, ist mittlerweile etabliert.<sup>[219, 283]</sup>

Laut Tabelle 4.2 sind die Unterschiede der Nullpunktsenergien (ZPE) und der Gibbs-Energien der unterschiedlichen Isotopomere in **49-50-TS** klein, allerdings werden sie für die Produkte größer. Dies unterstützt die Annahme, dass der frühe Übergangszustand keinen KIE bedingt (Abbildung 4.12).

**Tabelle 4.2:** Reaktionsenergien von **49** + HD  $\rightarrow$  **50-NHDB** und **50-NDHB** aus CAM-B3LYP/6-31G\*\*-Berechnungen in kJ/mol. Die entsprechenden Daten von **50-NHHB** und **50-NDDB** sind zum Vergleich dargestellt.  $\Delta^\ddagger$  und  $\Delta$  bezeichnen die Aktivierungs- und Reaktionsenergien. E, E + ZPE, H und G entsprechen der elektronischen Energie, der elektronischen + Nullpunktenergie, der Enthalpie und der Gibbs-Energie bei 298.15 K und 1 atm. Das daraus folgende Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten berechnet sich zu  $k_{50\text{-NHDB}}/k_{50\text{-NDHB}} = 0.98$ .

Übergangszustände				
	$\Delta^\ddagger E$	$\Delta^\ddagger E + \text{ZPE}$	$\Delta^\ddagger H$	$\Delta^\ddagger G$
<b>50-NHDB</b>	21.08	33.41	25.93	68.07
<b>50-NDHB</b>	21.08	33.39	25.90	68.01
<b>50-NHHB</b>	21.08	31.37	27.50	68.54
<b>50-NDDB</b>	21.08	35.65	24.49	67.66
Produkte				
	$\Delta E$	$\Delta E + \text{ZPE}$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>50-NHDB</b>	-89.52	-56.24	-64.40	-22.66
<b>50-NDHB</b>	-89.52	-58.78	-66.45	-24.57
<b>50-NHHB</b>	-89.52	-52.29	-60.27	-20.25
<b>50-NDDB</b>	-89.52	-62.00	-69.92	-26.45



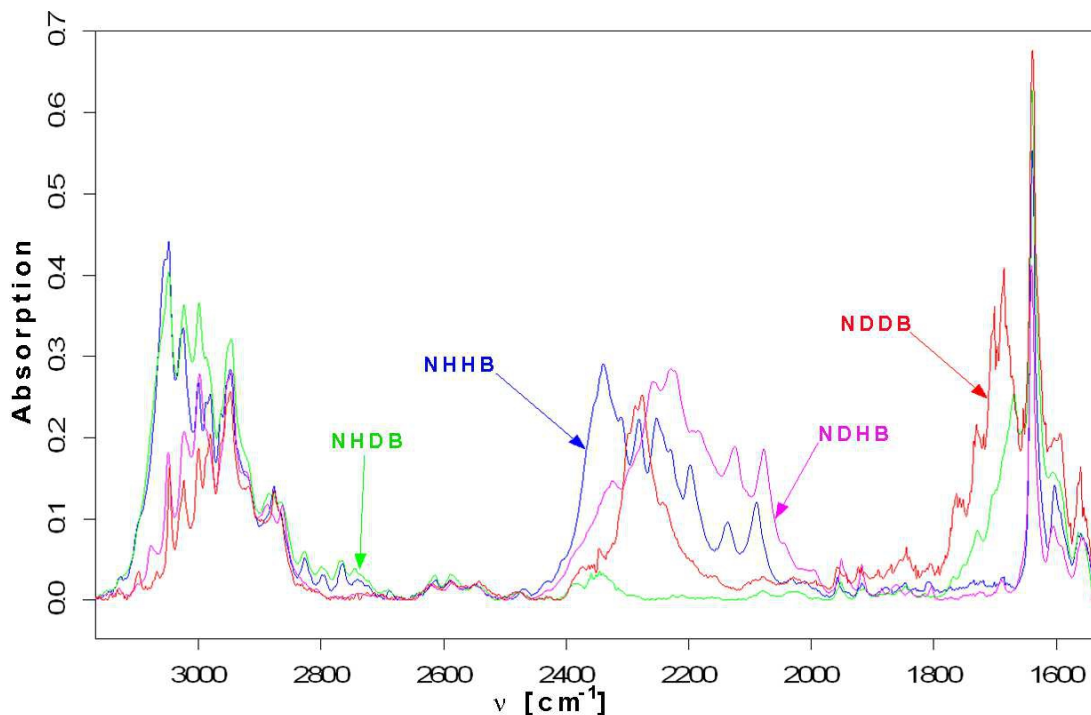
**Abbildung 4.12:** Nullpunktenergien der Edukte, Übergangszustände und Produkte entlang des Reaktionswegs der Reaktion von **49** mit Deuteriumhydrid unter Annahme eines intramolekularen Mechanismus.

### 4.1.7 Weitergehende Analytik von **49**, **50** und D-substituierter Analoga

#### 4.1.7.1 FT-IR

Infrarotspektroskopie ist eine sensitive Methode, um die Potentialenergiehyperfläche eines Moleküls, welche die Dynamik der Kernbewegung bestimmt, zu vermessen. Basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung können dann Rückschlüsse auf strukturelle und dynamische Eigenschaften der Materie gezogen werden.<sup>[280]</sup> Deshalb wurden FT-IR-Messungen in festem Zustand und in Lösung durchgeführt, um die DHB von **50-NHHB** und der deuterierten Isotopologe weiter zu untersuchen. Aufgrund der großen Anzahl an Atomen innerhalb eines Moleküls sind die resultierenden IR-Spektren komplexer Natur. Deshalb fokussiert sich diese Arbeit auf die Regionen der N-X- und B-Y-Streckschwingungen zwischen 1500 und 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Durch den Vergleich der Festkörperspektren von **50-NHHB** mit denen der deuterierten Isotopologen (Abbildung 4.13) können die Banden der N-X- und B-Y-Streckschwingungen leicht zugeordnet werden (Tabelle 4.3): Aufgrund der Isotopensubstitution von H durch D verschieben sich die zugehörigen Banden hin zu niedrigeren Frequenzen.<sup>[280]</sup> Die gemessenen Daten zeigen eine erhebliche Rotfeldverschiebung von  $\nu(\text{NH})$  im Vergleich zu einer ungestörten NH-Gruppe über 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Dies und die Verbreiterung der Schwingung sind ein Beweis für die Existenz von Wasserstoffbrücken – im vorliegenden Fall von DHB im Festkörper, was die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung weiter bekräftigt.<sup>[284, 285]</sup> Die Form der Bande kann aufgrund überlappender Signale von C-H-Streckschwingungen nicht weitergehend interpretiert werden.





**Abbildung 4.13:** Vergleich der Festkörper-DRAFT-Spektren aller vier Isotopologen von **50-NXYB** im Frequenzbereich der N-X- und B-Y-Streckschwingungen.

**Tabelle 4.3:** Frequenzbereich der N-X- und B-Y-Streckschwingungen im Festkörper von **50-NXYB** in  $\text{cm}^{-1}$ .

Bande	50-NHHB	50-NDDB	50-NHDB	50-NDHB
$\nu(\text{NH})$	3110 – 2970 <sup>[a]</sup>	-	3110 – 2970 <sup>[a]</sup>	-
$\nu(\text{ND})$	-	2400 – 2160	-	2440 – 1980 <sup>[b]</sup>
$\nu(\text{BH})$	2440 – 2060	-	-	2440 – 1980 <sup>[b]</sup>
$\nu(\text{BD})$	-	1780 – 1560	1780 – 1560	-

[a] Der genaue Bereich kann aufgrund überlappender C-H-Streckschwingungsbanden nicht genau bestimmt werden. [b] Wegen Signalüberschneidung kann zwischen den N-D- und B-D-Banden nicht unterschieden werden.

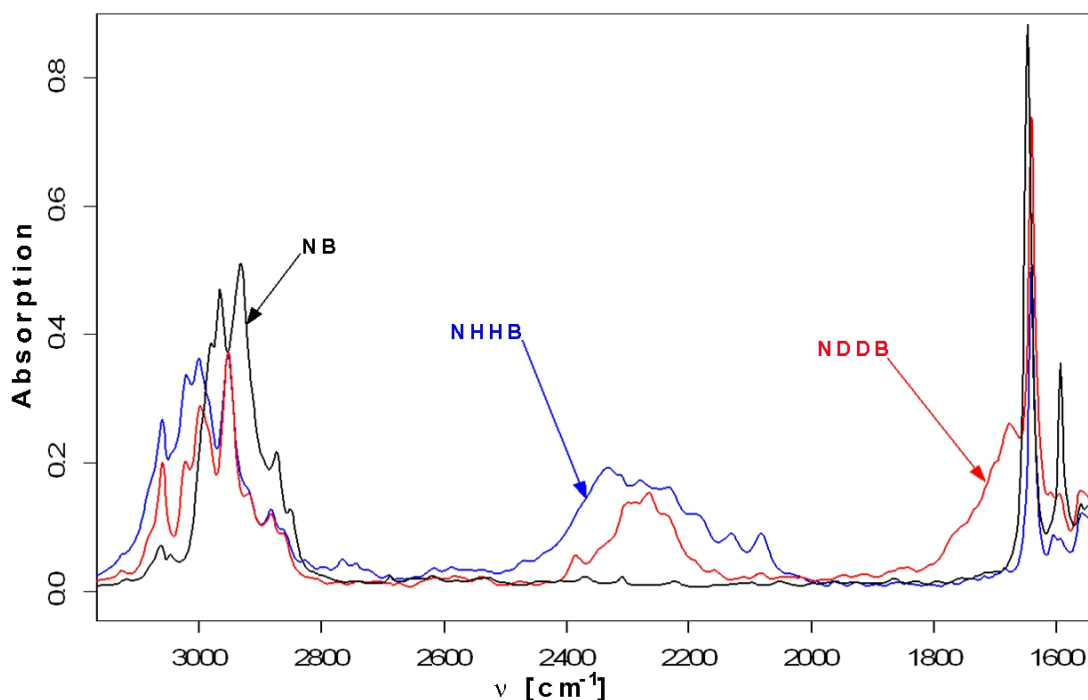
Die ungewöhnliche Breite der B-H-Schwingung und deren viele Maxima können ihrer Anharmonizität zugeschrieben werden, die zu starker Kopplung zwischen unterschiedlichen Schwingungen führt, wovon eine vermutlich die N-H Streckschwingung ist. Diese Annahme wird durch die verschiedenen Formen und Intensitäten der B-D-Streckschwingungsbanden von **50-NDDB** und **50-NHDB** unterstützt, da diese den Einfluss der Isotopensubstitution der protonischen Funktion offenbaren. Die spezifische Form der B-H-Streckschwingung ist daher ein weiterer

direkter Beweis für die intramolekulare DHB bei RT, wie sie in der Kristallstruktur von **50-NHHB** bei 10 K durch Neutronenbeugung ermittelt wurde. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass auch Fermikopplung zur Bandenform beiträgt, da die Schwingungen in dem Bereich unter  $1500\text{ cm}^{-1}$  ein äußerst komplexes Muster bilden, was zu einer großen Menge an Obertönen und Kombinationsschwingungen führt.<sup>[280]</sup>

Im Fall eines harmonischen Oszillators sollte der Quotient  $\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$  und  $\nu(\text{BH})/\nu(\text{BD})$  ungefähr  $\sqrt{2}$  ergeben und die Signalbreite sollte auch um das Inverse dieses Faktors  $1/\sqrt{2}$  kleiner sein. Aufgrund der Breite der Signale von **50-NXYB** und deren Überschneidungen können die vorangenannten Werte nicht genau bestimmt werden, aber die Verhältnisse der Frequenzverschiebungen sind im Bereich von 1.32 -1.34 und somit sehr ähnlich zu den zuvor beschriebenen Werten. In früheren Publikationen konnte gezeigt werden, dass dieser Faktor mit steigender Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken abnimmt und im Falle starker H-Brücken sogar 1 erreichen kann.<sup>[280, 284]</sup> Dies stimmt nicht mit den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen überein, da **50-NXYB** eine verhältnismäßig starke DHB enthält, was bereits weiter oben gezeigt werden konnte. Andererseits sind einige Unterschiede zwischen den betrachteten Systemen offensichtlich. Im Gegensatz zu **50-NXYB** waren die zuvor untersuchten Systeme hauptsächlich intermolekular, wobei auch damals schon aufgrund unterschiedlicher elektronischer Konfigurationen (speziell in Ringen) Anomalien bei intramolekularen H-Brücken beobachtet wurden.<sup>[284]</sup> Außerdem ist bis jetzt keine systematische Untersuchung in diesem Feld in Bezug auf DHBs bekannt. Hochwertige quantenmechanische Berechnungen zur Bestimmung der Potentialenergiehyperfläche wären nötig, um die beobachteten Isotopeneffekte weitergehend interpretieren zu können.

Auch im Fall der IR-Spektren von **50-NHHB**, **50-NDDB** und **49** in Lösung (Abbildung 4.14) können die N-X- und B-Y-Streckschwingungen leicht identifiziert werden. Zudem unterscheiden sie sich kaum in ihrer Lage von denen in Festkörperspektren (siehe zum Vergleich Tabelle 4.3 für die Werte im Festkörper). Dieses Ergebnis stimmt mit den  $^1\text{H-NMR-}T_1$ -Untersuchungen vollkommen überein, da dies ein eindeutiger Beweis für starke intramolekulare DHB in Lösung ist. Der größte Unterschied scheint die N-H-Streckschwingung zu sein, allerdings musste in diesem Bereich ein großer Lösemittelpeak subtrahiert werden, so dass eine detaillierte Interpretation nicht möglich

ist. Das zuvor beschriebene Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Konformationsisomeren konnte mittels IR-Spektroskopie nicht näher bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden, da keine signifikanten Unterschiede zwischen den jeweiligen Spektren der Lösungen im Bereich von 240 bis 380 K detektiert wurden. Auftretende Veränderungen werden vermutlich von der Breite der Banden verdeckt. Dies ist besonders bemerkenswert, da **50** oberhalb von 338 K in Lösung langsam zerfällt und Wasserstoff freisetzt. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Struktur des Moleküls – im Speziellen die DHB und ihre intramolekulare Natur – bis zum Entweichen von H<sub>2</sub> und der simultanen Bildung von **49** in Lösung überaus stabil ist. Wie bereits zuvor erwähnt, scheinen dabei die einzigen Änderungen die N-H- und H-H-Bindungslängen zu sein.



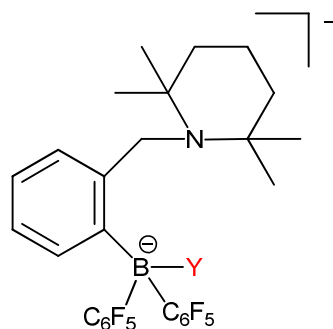
**Abbildung 4.14:** Vergleich des Frequenzbereichs der N-X- und B-Y-Streckschwingungen der IR-Spektren von **49** (= NB), **50-NHHB** und **50-NDDB** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst bei 300 K. Das Lösemittelspektrum wurde in allen Fällen subtrahiert.

Zusätzlich wurden bei unterschiedlichen Temperaturen Lösungsspektren von **50-NHHB**, **50-NDDB** und **49** (nur 300 K) im Bereich niedriger Wellenzahlen (600 – 100 cm<sup>-1</sup>), wo die Streckschwingung der DHB ursprünglich vermutet wurde,

aufgenommen. Es wurde eine große Zahl von Banden beobachtet, was eine genaue Zuordnung verhinderte. In dieser Hinsicht ist eine Normalkoordinatenanalyse für weitergehende Untersuchungen unerlässlich. Vorläufige Ergebnisse einer PED-Analyse (RI-PBE/6-31G\*\*) zeigen, dass die Normalbande, die den größten Anteil an der H-H- bzw. D-D-Streckschwingung in **50-NHHB** bzw. **50-NDDB** aufweist, bei 92.20 (23%) bzw. 92.05  $\text{cm}^{-1}$  (26%) liegt. Alle anderen Moden tragen jeweils weniger als 10% dazu bei. Aufgrund von Temperaturvariationen konnte auch keine Zu- oder Abnahme der Bandenintensitäten detektiert werden, so wie dies in früheren Veröffentlichungen für DHBs in anderen Systemen beschrieben wurde.<sup>[286, 287]</sup>

### 4.1.7.2 HRMS-TOF

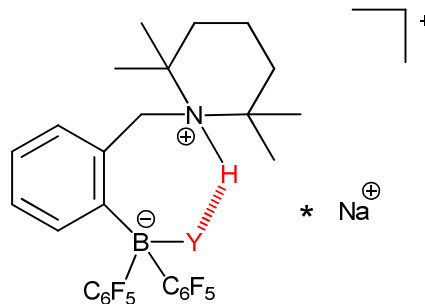
HRESI-TOF-Massenspektren sind weit verbreitet, um organische Verbindungen zu charakterisieren. Um zu sehen, ob die Zwitterionen des Typs **50-NXYB** tatsächlich unzersetzt mit Hilfe dieser Methode detektiert werden können, wurden die verschiedenen H/D-Isomere analysiert. Wie zuvor vermutet, erzeugen HRESI-TOF-MS-Messungen von **50-NHHB**, **50-NDDB**, **50-NHDB** und **50-NDHB** Spektren, in denen der größte Massenpeak mit einer Struktur übereinstimmt, in der das positiv geladene Wasserstoffion am Stickstoff fehlt (Schema 4.20).



**Schema 4.20:** Molekulare Struktur des Anions, das bei HRESI-TOF-MS-Messungen von **50-NHHB** (Y = H), **50-NDDB** (Y = D), **50-NHDB** (Y = D) und **50-NDHB** (Y = H) detektiert wurde.

Die Tatsache, dass genau dieses Wasserstoffion fehlt, ist daran ersichtlich, dass die Spektren von **50-NHHB** und **50-NDHB** im Großen und Ganzen identisch sind. Dies trifft in gleicher Weise für die Spektren von **50-NDDB** und **50-NHDB** zu. Jedes Verbindungspaar unterscheidet sich ausschließlich in der Substitution eines  $\text{H}^+$  durch  $\text{D}^+$

am N-Atom. Es ergibt durchaus Sinn, dass gerade diese Wasserstoffionen während den ESI-Messungen abgespalten werden, da diese bei Weitem die sauersten in dem jeweiligen Molekül sind.



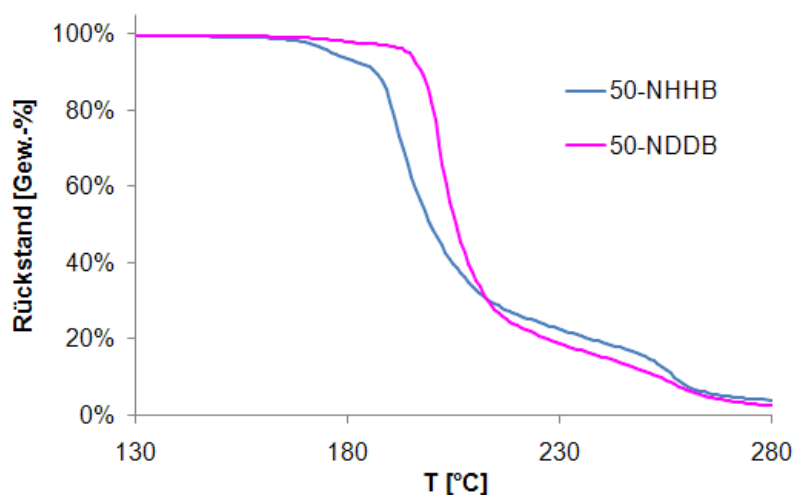
**Schema 4.21:** Molekulare Struktur des kationischen Na-Komplexes, der bei HRESI<sup>+</sup>-TOF-MS-Messungen von Acrylnitrillösungen von **50-NHHB** (Y = H), **50-NDDB** (Y = D), **50-NHDB** (Y = D) und **50-NDHB** (Y = H) detektiert wurde.

Die HRESI<sup>+</sup>-TOF-Massenspektren von **50-NHHB** und **50-NHDB** zeigen deutlich die kationischen Natriumkomplexe der intakten Moleküle (Schema 4.21). Alle Messungen wurden hierbei an Acrylnitrillösungen ( $c = 10^{-6}$  mol/L) der jeweiligen Komponenten durchgeführt. Während der Messungen wurden dabei die aciden Stickstoff-gebundenen Deuteriumionen von **50-NDDB** und **50-NDHB** quantitativ durch Protonen ausgetauscht. Da Protonen unter diesen Bedingungen allgegenwärtig sind (z.B. aus Spuren von Wasser oder Glaswänden), konnte dieser H-D-Austausch nicht unterdrückt werden. Aus diesem Grund können die ursprünglich erhaltenen Zwitterionen **50-NXYB** nicht mit Hilfe dieser Analysenmethode nachgewiesen werden, sondern nur deren H<sup>+</sup>-substituierte Isomere.

#### 4.1.7.3 TG-MS

Von den ionischen Paaren Ammoniumborhydrid und des isomeren „Diamminboronium-borolat“<sup>[172]</sup> ( $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_4]^-$ ), die auch aus DHBs aufgebaut sind, ist bekannt, dass sie durch Erhitzen im festen Zustand Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von -40 bzw. +85 °C freisetzen.<sup>[286, 287]</sup> Da in einer Lösung von **50-NXYB** XY bei simultaner Bildung von **49** freigesetzt werden kann, wurde die Frage aufgeworfen, ob dies auch im festen Zustand möglich ist. Aus diesem Grund wurden

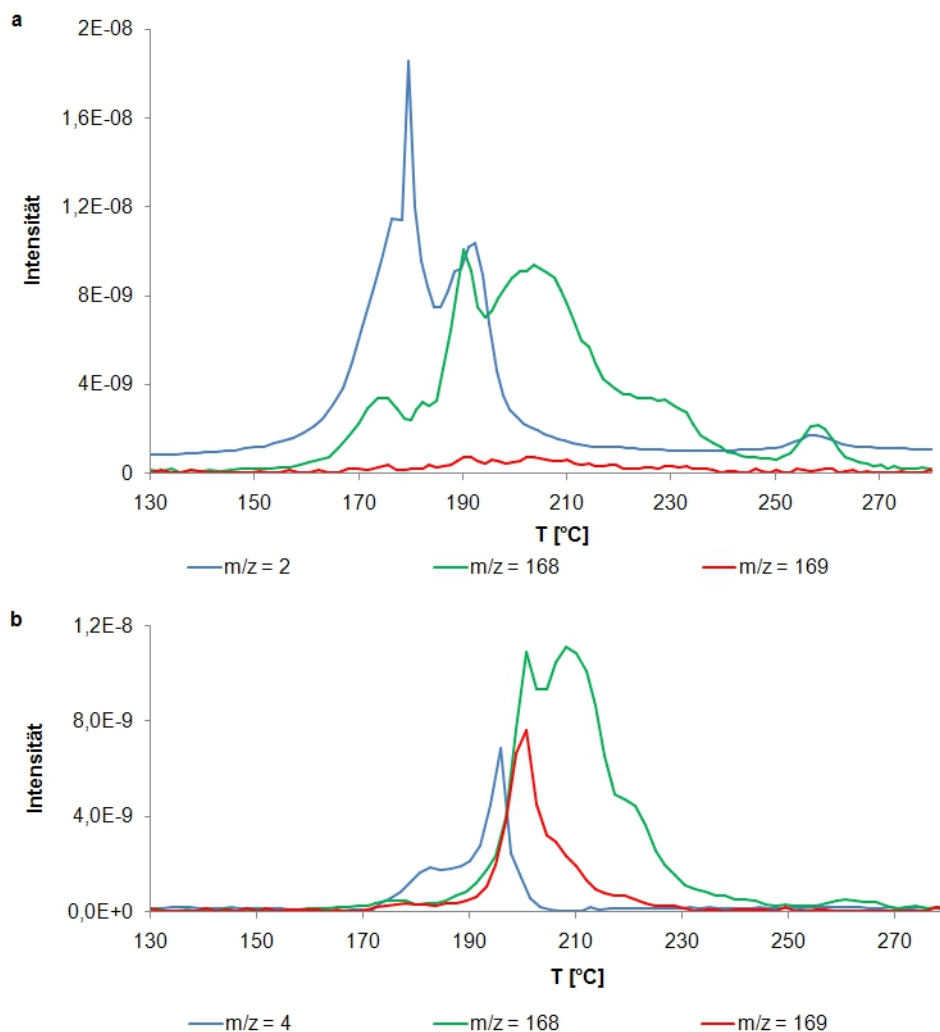
Thermogravimetrie-Messungen (TG) der reinen Feststoffe **50-NHHB** und **50-NDDB** in einem Stickstofffluss bei Heizraten von 5 °C/min durchgeführt. Wie in Abbildung 4.15 ersichtlich, beginnt die Zersetzung von **50-NHHB** bei 165 °C. Bei 185 °C hat sich das Gesamtgewicht bereits um 7.5 Gew.-% verringert. Da **50-NHHB** allerdings nur zu 0.34 Gew.-% aus gespeichertem Wasserstoff besteht, muss dieser signifikante Massenverlust aus der Zersetzung des Aminoborangrundgerüsts resultieren. **50-NDDB** folgt jedoch reproduzierbar einer anderen Kinetik: Die Zersetzung beginnt bei leicht höheren Temperaturen um 170 °C und schreitet dann sehr langsam fort. Bei 185 °C hat sich die ursprüngliche Masse nur um 1.5% reduziert. Gleichzeitig muss jedoch bedacht werden, dass die Masse des gespeicherten D<sub>2</sub> 0.69 Gew.-% von dem kompletten Molekül **50-NDDB** beträgt. Aus diesem Grund beginnt neben der D<sub>2</sub>-Freisetzung auch eine teilweise Zersetzung der Aminoboranstruktur. Die anhand der Daten aus Tabelle 4.2 berechneten Übergangstemperaturen ( $\Delta G = 0$  kJ/mol) der Wasserstofffreisetzung liegen bei 170 bzw. 200 °C für **50-NHHB** bzw. **50-NDDB**.



**Abbildung 4.15:** TG-Kurven von **50-NHHB** und **50-NDDB** bei Heizraten von 5 °C/min.

Um einen Einblick in die frühen Zersetzungsprodukte beim Erhitzen zu erlangen, wurden auf einem EI-MS einzelne Scans verschiedener Massenzahlen aufgezeichnet. Die Intensitäten der größten  $m/z$ -Signale sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Das Signal mit einem Wert von 2 amu in Abbildung 4.16a wird H<sub>2</sub><sup>+</sup> zugeordnet und 168 amu sehr wahrscheinlich C<sub>6</sub>HF<sub>5</sub><sup>+</sup>. Es ist eindeutig zu erkennen, dass beide Signale zu Beginn

gleichzeitig mit steigenden Intensitäten auftreten. Um zu analysieren, ob das  $\text{H}_2^+$  Ion dem gespeicherten Wasserstoff entspricht oder von anderen Teilen des Moleküls stammt, wurden dieselben Messungen auch mit **50-NDDB** durchgeführt. Abbildung 4.16b zeigt, dass  $\text{D}_2^+$  ( $m/z = 4$  amu) tatsächlich zusammen mit  $\text{C}_6\text{HF}_5^+$  ( $m/z = 168$  amu) und  $\text{C}_6\text{DF}_5^+$  ( $m/z = 169$  amu) bei Temperaturen um  $170\text{ }^\circ\text{C}$  detektiert wird. Jeweils das erste und das letzte Signal fehlen im TG-MS-Experiment von **50-NHHB**. Dies – zusammen mit der Beobachtung, dass **50-NDDB** thermodynamisch stabiler ist als **50-NHHB** – führt zu folgenden Schlussfolgerungen: (1) Die Struktur **50-NXYB** wird durch XY stabilisiert. (2) Sobald XY freigesetzt wird, zerfällt der Rückstand vergleichsweise schnell. (3) Die perfluorierten Phenylringe gehören zu den ersten Teilen von **50-NXYB**, die wegbrechen. (4) **50-NDDB** scheint durch die stärkere N-D...D-B-Bindung im Vergleich zu N-H...H-B in **50-NHHB** eine größere Stabilisierung zu erfahren. Die Daten aus Tabelle 4.2 deuten darauf hin, dass die geringere ZPE von **50-NDDB** im Vergleich zu **50-NHHB** für diese Stabilisierung verantwortlich ist. Gleichzeitig ist dieser Unterschied größer als zwischen  $\text{D}_2$  und  $\text{H}_2$ . Ungefähr die Hälfte dieses Isotopeneffekts resultiert aus den N-D- und B-D-Streckmoden und der verbleibende Teil hat seinen Ursprung in den gekoppelten Moden zwischen N-D, B-D und anderen funktionellen Gruppen.



**Abbildung 4.16:** Ausgewählte MS-Signale der TG-MS-Messungen von (a) **50-NHHB** und (b) **50-NDDB** bei Heizraten von 5 °C/min.

Zusätzlich konnte beim Aufheizen von **50-NDDB** zur selben Zeit wie  $D_2^+$  auch ein Signal, welches  $HD^+$  ( $m/z = 3$  amu) zugeordnet werden kann, detektiert werden. Auch dies deutet eher auf eine unkontrollierte Zersetzung von **50-NXYB** hin als auf eine saubere Freisetzung von XY. Zusammenfassend war es nicht möglich,  $H_2$  oder  $D_2$  aus den Feststoffen freizusetzen und die intakte Verbindung **49** zurückzulassen. Ein ähnliches Verhalten konnte beim Erhitzen von **50-NHHB** im Vakuum beobachtet werden. Es scheint, als ob speziell die B- $C_6F_5$ -Bindungen thermisch zu instabil sind, um solch eine  $H_2$ -Freisetzung aus dem festen Zustand heraus zu ermöglichen. Auch unter

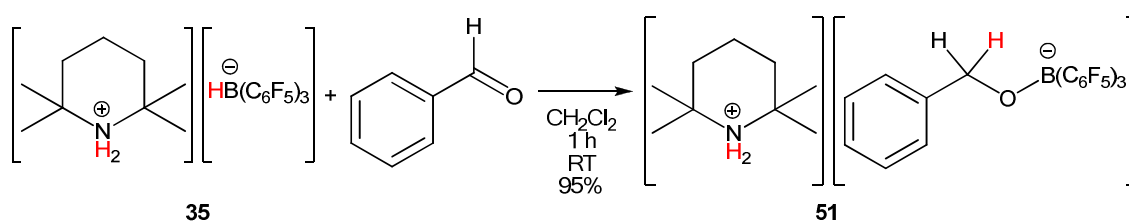


isothermen Bedingungen wurden die H<sub>2</sub>- (145 °C) oder die D<sub>2</sub>-Freisetzung (165 °C) stets von Zersetzungsprodukten des Aminoborangerüsts begleitet.

## 4.2 Hydrierungen

### 4.2.1 Stöchiometrische Reduktion

Zur Untersuchung der Hydriereigenschaften der zuvor vorgestellten Ammoniumboratsysteme wurde in einem ersten Schritt Benzaldehyd in einer Dichlormethanlösung von **35** für eine Stunde bei RT gerührt (Schema 4.22). Das dabei gebildete Produkt **51** konnte mit Hilfe von NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Somit wurde der Übertrag des B-gebundenen hydridischen Wasserstoffs auf den Kohlenstoff der Aldehydfunktion bewiesen. Dadurch bildet sich allerdings eine sehr starke B-O-Bindung, die unter diesen Bedingungen nicht gebrochen werden kann. Somit wird der Benzaldehyd nicht vollständig zum Alkohol reduziert und bleibt auf der in Schema 4.22 gezeigten Stufe stehen. Auch bei weiterer Zugabe von H<sub>2</sub>-Gas kann dieses nicht mehr aktiviert werden, da keine hinreichend starken Lewis-sauren und -basischen Zentren vorhanden sind. Stattdessen bleibt es bei der stöchiometrischen Reaktion von **35** mit Benzaldehyd.



**Schema 4.22:** Stöchiometrische Reduktion von Benzaldehyd mit **35**.

### 4.2.2 Katalytische Reduktionen

Um Hydrierungen katalytischer Art zu testen, wurden deshalb verschiedene weitere Substrate eingesetzt, die zuvor synthetisiert werden mussten. Das Imin **52** konnte zuvor von anderen Nichtmetallsystemen auch nur stöchiometrisch reduziert werden, da das bei dieser Reaktion entstehende Dibenzylamin **53** das aktive Borzentrum der

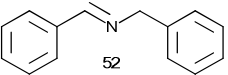
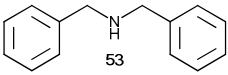
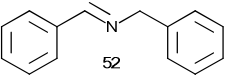
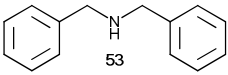
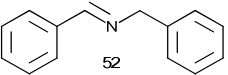
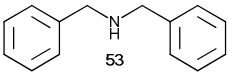
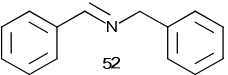
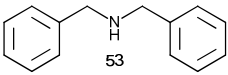
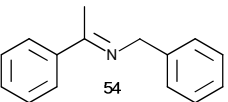
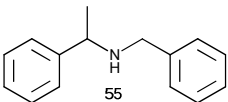
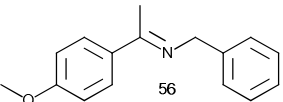
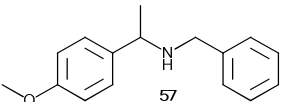
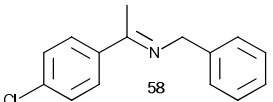
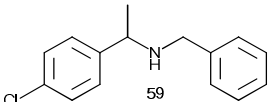
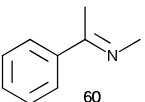
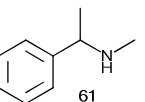
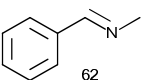
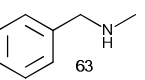
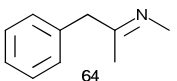
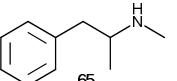
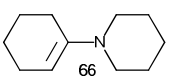
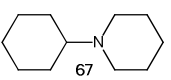
wasserstofffreien Form des Katalysators **49** durch starke Adduktbildung blockiert und somit eine wiederholte Wasserstoffaktivierung verhindert.<sup>[162-165]</sup> Im Gegensatz hierzu konnte eine erfolgreiche 51%ige Umwandlung des Imins **52** zum Amin **53** bei Einsatz einer 4 mol-%igen Toluollösung des Katalysators **50** nachgewiesen werden, wenn diese Mischung unter 2 bar Wasserstoff für 24 h refluxiert wurde (Tabelle 4.4). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h resultierte in 61%iger Umwandlung. Um die Ausbeute weiter zu erhöhen, wurde die eingesetzte Menge an Katalysator relativ zum Substrat auf 8 mol-% verdoppelt. Somit konnte Dibenzylamin in 99%iger Ausbeute nach nur 12-stündiger Reaktionszeit bei den ansonsten identischen Bedingungen wie zuvor erhalten werden. Wenig überraschend ist hierbei, dass eine stöchiometrische Reduktion des Substrats **52** mit **50** nach Mischen der Verbindungen bei 80 °C schnell und quantitativ abläuft, ohne dass hierbei Nebenprodukte detektiert werden können.

Diese Daten unterstützen den in Schema 4.23 vorgeschlagenen Mechanismus für die katalytische Hydrierung von Iminen. Ein wichtiger Schritt ist hierbei die Unterdrückung der Katalysatoraktivität durch die Amin-Boran-Adduktbildung (**68**). Somit ist die Sensitivität der Reaktion zu sterischen Faktoren an der  $\alpha$ -Position des Imins maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. für die katalytische oder stöchiometrische Natur von **50**. In weitergehenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass auch der Protonenübertrag, welches der erste Schritt in der Reduktion ist, geschwindigkeitsbestimmend sein kann.<sup>[250]</sup> Dies ist im Wesentlichen abhängig von der Basizität des FLPs in Relation zum Substrat. Eine Wiederholung der Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{N}=\text{CPh}(\text{CH}_3)$  (**60**) oder  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}=\text{CPh}(\text{CH}_3)$ , wobei R sowohl H (**54**), MeO (**56**) oder Cl (**58**) sein kann, führte zu selektiven katalytischen Hydrierungen. *N*-Methyl- $\alpha$ -methylbenzylamin (**61**) bzw. die *N*-Benzyl- $\alpha$ -methylbenzylamine **55**, **57** und **59** wurden dabei in quantitativen Ausbeuten erhalten. Somit konnte exemplarisch auch die Selektivität und unverminderte Aktivität des Katalysators **50** hinsichtlich Iminfunktionen in Gegenwart von Etherfunktionen und Halogenen gezeigt werden.

Andererseits können schon kleine Änderungen der Geometrie um die Carbonyl- oder Aminfunktion der Imine einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität haben. Somit konnten die sterisch weniger anspruchsvollen Imine **62** und **64** bei Einsatz von **50** nur stöchiometrisch reduziert werden.

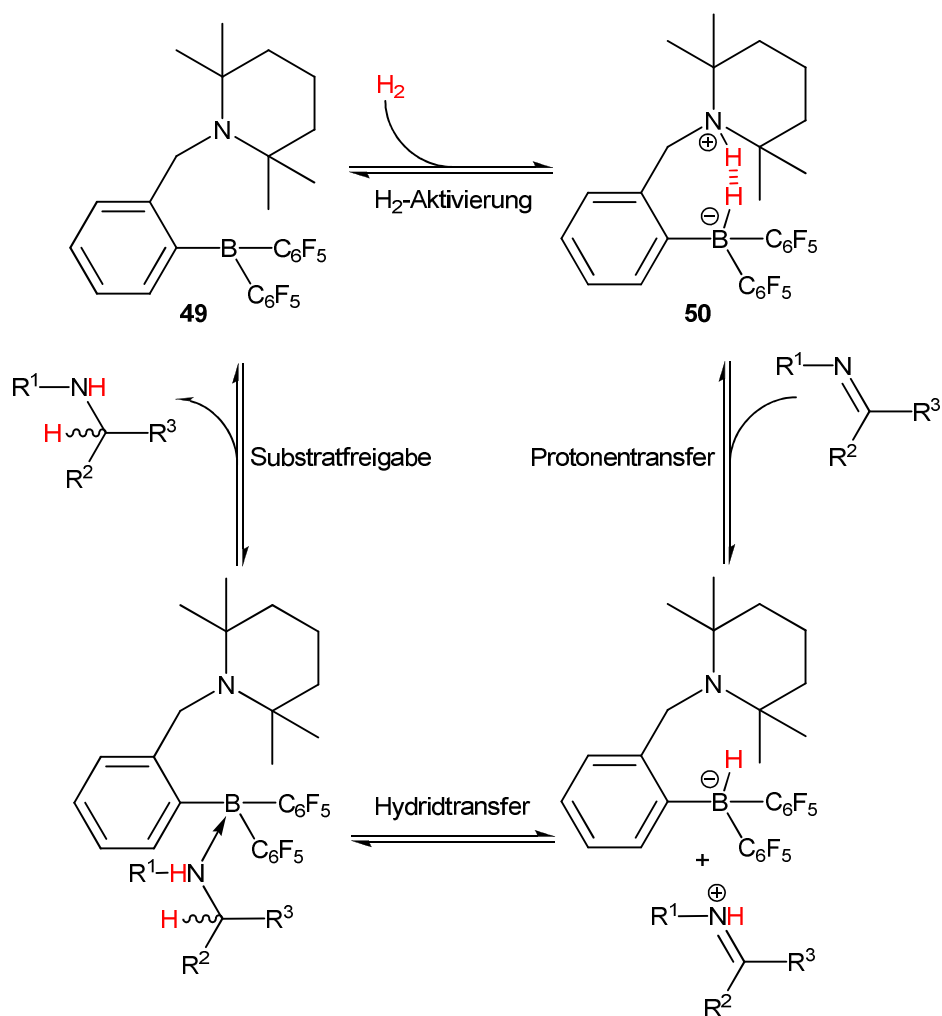
Als Beweis dafür, dass der Katalysator **50** nicht nur auf Imine als Substrate beschränkt ist, konnte auch gezeigt werden, dass das Enamin **66** in guten Ausbeuten zum Amin **67** hydriert wird.

**Tabelle 4.4:** Hydrierung verschiedener Imine und eines Enamins in Gegenwart von 4 mol-% des Katalysators **50** bei 110 °C und einem Wasserstoffdruck von 2 bar.

Substrat	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
	24		51
	48		60
	12		99 <sup>[b]</sup>
	1		99 <sup>[c]</sup>
	6		99
	6		99
	6		99
	12		99
	24		4
	24		4
	12		85

[a] Ausbeuten wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie bestimmt. [b] Einsatz von 8 mol-% Katalysator. [c] Einsatz von 100 mol-% Katalysator und Durchführung der Reaktion bei 80 °C.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten in der katalytischen Hydrierung unterschiedlicher Imine durch **49/50** wird der in Schema 4.23 beschriebene Mechanismus vorgeschlagen. Prinzipiell kann jeder der dargestellten Schritte geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein. Einerseits ist dies abhängig von den Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur, H<sub>2</sub>-Partialdruck, Lösungsmittel, andererseits wird dies auch maßgeblich durch das Substrat beeinflusst. Bei sterisch wenig anspruchsvollen Iminen ist sicherlich die Substratfreigabe aufgrund der starken Adduktbildung geschwindigkeitsbestimmend. Hingegen ist davon auszugehen, dass der Protonentransfer i.A. schnell ist (vgl. Kapitel 4.1.6.2 und 4.1.6.3). Dies ist jedoch im Einzelnen von den Basenstärken des Substrats und des Katalysators abhängig. Werden sterisch anspruchsvolle Imine hydriert, so stellt die Spaltung des Wasserstoffs den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Zusätzlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit natürlich auch maßgeblich von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Katalysators abhängig.



**Schema 4.23:** Vorgeschlagener Mechanismus für die katalytische Hydrierung von Iminen an **49**.

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Anforderungen an Lewis-Säure / Lewis-Base-Paare (LA / LB) untersucht, die notwendig sind, um Wasserstoff bei milden Bedingungen aktivieren zu können. Aus bereits bekannten Studien konnte die Bedingung abgeleitet werden, dass die jeweilige LA mit der LB keine stabilen Addukte bilden darf, da sonst ihre Reaktivität gegenüber  $H_2$  ausgelöscht ist. Dies wird i.A. durch große sterische Hinderung erreicht, so dass der Abstand zwischen dem Lewis-sauren und -basischen Zentrum stets größer als eine Elektronenpaardonor- / Elektronenpaarakzeptorbindung ist. Aus diesem Grund wurden in allen Untersuchungen das sterisch abgeschirmte Tris(pentafluorophenyl)boran (**BCF**) oder strukturverwandte Einheiten als LA eingesetzt.

Zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten waren ausschließlich LA / LB-Systeme basierend auf Phosphor-Bor-Verbindungen bekannt, die  $H_2$  bei milden Bedingungen aktivieren können. Aus diesem Grund wurde durch Einsatz diverser Ether untersucht, ob vergleichbare Reaktivitäten auch mit Sauerstoff-Bor-Paaren realisierbar sind. Es gelang dabei, zwei Ether (Diphenylether und Hexamethyldisiloxan) zu identifizieren, die anhand von NMR-Daten keinerlei Bindung oder Reaktion mit **BCF** eingehen. Jedoch war bei allen untersuchten Systemen die kumulierte LA / LB-Stärke zu schwach, um  $H_2$  bei milden Bedingungen zu spalten. Dies ist damit zu erklären, dass Ether i.A. eine zu geringe Lewis-Basizität besitzen.

Im Gegensatz hierzu konnte gezeigt werden, dass diverse sterisch gehinderte Amine basisch genug sind, um diese Aufgabe zu erfüllen. Hierdurch wurde die Aktivierung von  $H_2$  mit LA / LB-Paaren bei milden Bedingungen um die Gruppe einfacher kommerziell erhältlicher N-B-Systeme erweitert. d-Orbitale scheinen somit nicht an dem Prozess der  $H_2$ -Aktivierung beteiligt zu sein. Im Speziellen wurde erkannt, dass Diisopropylamin eine reversible Reaktion mit **BCF** eingeht und dieses System somit bei RT und 1 bar den vorliegenden Wasserstoff nicht aktiviert. Bei 110 °C spalten die Edukte allerdings schon nach 1 h unter Bildung des entsprechenden Ammoniumboratsalzes eine stöchiometrische Anzahl an  $H_2$ -Molekülen.

Des Weiteren konnten anhand von NMR-Daten keinerlei Wechselwirkungen oder Reaktionen zwischen der starken Base 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und **BCF** in Lösung identifiziert werden. Wahrscheinlich existieren allerdings N-H...F-Wasserstoffbrücken, die zur Gelbfärbung der Lösung führen und für eine räumlich nahe Anordnung innerhalb des LA / LB-Paares verantwortlich sind. Die schnelle und quantitative Reaktion dieses Systems mit H<sub>2</sub> bei RT bewies damit endgültig die prinzipielle Eignung von sterisch anspruchsvollen Aminen als LB in frustrierten Lewis-Paaren (FLPs) zur Wasserstoffaktivierung. Im Verlauf der Reaktion konnte zum ersten Mal ein experimenteller Hinweis auf eine Zwischenstufe mit einer intermolekularen Diwasserstoffbrückenbindung (DHB) gefunden werden. Dies unterstützt verschiedene theoretische Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus der Wasserstoffaktivierung durch FLPs, die eine konzertierte heterolytische Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls vorschlagen. Bis zum heutigen Tag weisen alle experimentellen und theoretischen Daten auf einen frühen Übergangszustand hin, allerdings unterstützen mehrere Untersuchungen an verschiedenen Systemen auch einen diesem Schritt vorgelagerten  $\sigma$ -Komplex des H<sub>2</sub>-Moleküls an die Boranfunktion. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die Bildung eines solchen H<sub>2</sub>-B-Komplexes sehr stark von den energetischen Verhältnissen in den jeweiligen Systemen abhängt. Die Daten deuten allerdings darauf hin, dass im Verlauf der Wasserstoffspaltung an FLPs i.A. das H<sub>2</sub>-Molekül zuerst mit dem B in Wechselwirkung tritt und sich diesem annähert. Dabei bildet sich jedoch nur in den wenigsten Fällen ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche aus. Der Übergangszustand bildet sich dann erst zu einem späteren Zeitpunkt im Verlauf der Reaktion, wenn sowohl das LA- wie auch das LB-Zentrum simultan am Wasserstoffmolekül angreifen. Ein radikalischer Mechanismus, wie er auch in der Literatur diskutiert wird, wird als unwahrscheinlich erachtet, da ESR-Messungen einer gelblichen Lösung eines H<sub>2</sub>-aktivierenden FLPs keinen Hinweis auf die Existenz ungepaarter Elektronen ergaben.

In Fortführung dieser Studien wurden Trimethylsilyl-geschützte Amine als LBs eingesetzt. Auch diese speziellen Amine eigneten sich bei hinreichender Basenstärke und sterischer Abschirmung in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von **BCF** prinzipiell hervorragend zur Aktivierung von H<sub>2</sub>. Hierbei zeigte sich, dass im Anschluss die N-Si-Bindung unter Bildung von gasförmigem Trimethylsilan gebrochen wird. Das

in Lösung zurückbleibende entschützte Amin geht daraufhin aufgrund seiner verminderten Größe eine Reaktion mit **BCF** ein oder aktiviert, wie bereits zuvor beschrieben, unter Ammoniumboratbildung ein weiteres Äquivalent  $H_2$ .

Da ein Ziel dieser Arbeit das Design von aktiven FLP-basierten Hydrierkatalysatoren darstellt, wurde eine einfache dreistufige Synthese für das verlinkte *ansa*-Aminoboran **49** bzw. für das hydrierte Zwitterion **50** entwickelt. Der Autor der vorliegenden Arbeit befasste sich dabei schwerpunktmäßig mit der Untersuchung von deren Struktur und Reaktivität. Hierzu konnten zusätzlich zu **50-NHHB** auch die deuterierten Isomere **50-NDDb**, **50-NDHB** und **50-NHDB** in individuellen Synthesen hergestellt und mittels HRESI-TOF-Massenspektrometrie, multinuklearer NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Das verlinkte FLP **49** erwies sich als überaus aktiv bei der  $H_2$ -Aktivierung: Diese Reaktion war bei RT und 1 bar in Lösung schon nach nur 5 min quantitativ abgeschlossen. Interessanterweise konnte in Lösung bei erhöhten Temperaturen auch die Freisetzung von  $H_2$  aus **50** gezeigt werden. Diese Fähigkeit ist von besonderem Interesse, da in einer theoretischen Studie die „richtige“ Größe der kombinierten LA / LB-Stärke des FLPs als einzige Bedingung für die Reversibilität der  $H_2$ -Aktivierung postuliert wurde. Anhand der Ergebnisse dieser Studie hätte **50** keinen Wasserstoff freisetzen dürfen. Eine erste röntgenographische Kristallstrukturanalyse von **50** und theoretische Berechnungen deuteten auf eine überaus kurze und damit starke intramolekulare N-H $\cdots$ H-B-DHB hin (1.78 bzw. 1.51 Å). Die daraufhin durchgeführte Neutronenbeugung am Einkristall ermöglichte die präzise Positionsbestimmung der aktivierten H-Atome. Dieses Ergebnis bestätigte die Existenz einer extrem kurzen intramolekularen DHB mit einem H $\cdots$ H-Abstand von nur 1.67 Å. Diese Bindungslänge zählt zu den kürzesten N-H $\cdots$ H-B-DHBs, die jemals ermittelt wurden.

TG-MS-Messungen von **50-NXYB** zeigten, dass im festen Zustand XY nicht ohne simultane Zersetzung von **49** freigesetzt werden kann. Die Zersetzung von **50-NHHB** beginnt bei 145 °C, die von **50-NDDb** aufgrund der erhöhten thermodynamischen Stabilität erst bei 165 °C.

In FT-IR-Spektren der Feststoffe konnten die N-X- und B-Y-Streckschwingungen eindeutig identifiziert werden. Eine Rotverschiebung von  $\nu(NX)$ -, die Breite der  $\nu(NX)$ - und  $\nu(BY)$ -Banden und die Tatsache, dass im letzten Fall mehrere Maxima existieren,



konnten durch Fermikopplungen und Anharmonizität erklärt werden. Dies unterstützt die Existenz einer dynamischen intramolekularen DHB im Festkörper bei RT. Die Verhältnisse von  $\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$  und  $\nu(\text{BH})/\nu(\text{BD})$  befinden sich in der Größenordnung von 1.32 – 1.34.

Mit Hilfe von VT- und 2D-NOESY-NMR-spektroskopischen Experimenten und NMR-Untersuchungen an verdünnten Lösungen wurde die dynamische Natur von **50-NHHB** studiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Teil des Moleküls um das Stickstoffatom ständigen Strukturwechseln unterliegt. Es existiert ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei Konformationsisomeren (**50(1)** / **50(2)**), wovon eines stabiler und damit bevorzugt ist.

Aufgrund der Isotopenmarkierung von **50-NHHB** konnte ein primärer Isotopeneffekt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert werden: Die Differenz der chemischen Verschiebung  $^p\Delta^1\text{H}(\text{D}) = \delta(\text{NH}) - \delta(\text{ND})$  beläuft sich auf 0.56 ppm. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Unterschied von verschiedenen Positionen der D- und H-Atome innerhalb der DHB herrührt.

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische  $T_1$ -Relaxationsmessungen zeigten, dass die N-H $\cdots$ H-B-DHB in Lösung zwischen 1.68 und 1.77 Å lang ist – sehr ähnlich zu dem Wert, der durch Neutronenbeugung im Feststoff ermittelt wurde. Bei höheren Temperaturen verkürzt sich die Bindungslänge sogar noch weiter. Dieses Ergebnis konnte von unabhängigen selektiven 1D-NOE- und 2D-NOESY-Experimenten bestätigt werden (1.63 bzw. 1.65 Å). FT-IR-Spektren von **50-NHHB**, **50-NDDB** und **49** unterstützen dieses Ergebnis aufgrund der sehr ähnlichen Frequenzen und Bandenformen der N-X- und B-Y-Streckschwingungen im Festkörper im Vergleich zur Lösung. Allerdings konnten durch Kühlen oder Erwärmen der Lösungen (240 – 380 K) keine strukturellen Veränderungen mittels VT-FT-IR-Untersuchungen detektiert werden. Des Weiteren kann nur das N-gebundene Proton in **50-NXYB** einfach in Lösung ausgetauscht werden. Selbst durch Erwärmen findet keine Rotation von X $\cdots$ Y statt, bevor XY schlussendlich freigesetzt wird.

Bei der Aktivierung von Deuteriumhydrid durch eine Lösung von **49** konnte kein Isotopeneffekt in Bezug auf die H/ D-Verteilung detektiert werden. Theoretische Untersuchungen schreiben dies einem frühen Übergangszustand zu.

Des Weiteren ist es gelungen, Benzaldehyd mit **35** stöchiometrisch zu reduzieren. Das neu entwickelte *ansa*-Ammoniumborat **50** erwies sich als äußerst aktiver Katalysator zur Hydrierung unterschiedlicher Imine und eines Enamins.

Auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Studien konnten weitere *ansa*-Ammoniumborate entwickelt werden, die bei der Hydrierung von Iminen um ein Vielfaches aktiver sind und auch die Gruppe der reduzierbaren Substrate deutlich erweitern.<sup>[250]</sup> Zudem erwies sich das *ansa*-Ammoniumborat-Konzept auch zielführend in der Entwicklung chiraler Katalysatoren zur enantioselektiven Hydrierung prochiraler Imine. Die vorliegenden Erkenntnisse bilden somit eine solide Grundlage, um noch weitere selektive und aktive Hydrierkatalysatoren für spezielle Anforderungen zu designen.

In der vorliegenden Arbeit gelang es, H<sub>2</sub> mit Hilfe der leichten Elemente N und B als aktive Zentren zu aktivieren und auch bei erhöhter Temperatur diesen wieder freizusetzen, jedoch erfolgte dies nur in stöchiometrischen Mengen und in verdünnten Lösungen. Um solch eine reversible heterolytische Spaltung zu ermöglichen, muss einerseits die kombinierte Lewis-Basizität und -Acidität am N und B durch elektronenschiebende bzw. -ziehende Substituenten in der richtigen Größenordnung liegen, andererseits muss die Adduktbildung zwischen diesen beiden reaktiven Zentren verhindert werden. In den vorliegenden Fällen wird dies durch einen hohen sterischen Anspruch der Substituenten erreicht, könnte allerdings auch durch ein starres dreidimensionales Netzwerk bedingt werden. Aus all diesen Bedingungen ist jedoch klar ersichtlich, dass weitaus mehr Atome zur Bildung von H<sub>2</sub>-spaltenden FLPs nötig sind als die eigentlichen aktiven Zentren. Aus den vorgenannten Gründen erscheint es mit heutigem Kenntnisstand deshalb äußerst unwahrscheinlich, dass reversible H<sub>2</sub>-Speichersysteme mit hoher Wasserstoffkapazität (e.g. > 7.5 bzw. > 7.0 Vol.-%) allein auf Basis des FLP-Konzepts in Zukunft entwickelt werden können.

## 6 Summary

In the presented thesis the requirements of Lewis acid / Lewis base pairs (LA / LB) as prerequisites to activate hydrogen under mild conditions were investigated. From previous literature a primary condition could be derived that the LA must not form a stable adduct with the corresponding LB thereby extinguishing its reactivity towards H<sub>2</sub>. This is generally realized by a large steric hindrance so that the distance between the Lewis acidic and basic centers is always greater than an electron pair-donor / electron pair-acceptor bond. Therefore the sterically protected tris(pentafluorophenyl)borane (**BCF**) and structurally similar entities were applied as LAs in this study.

At the commencement of the presented work only LA / LB systems on the basis of phosphorus-boron compounds were known to be capable of activating H<sub>2</sub> under mild conditions. Therefore it was investigated by the use of various ethers whether similar reactivities could also be realized with oxygen-boron pairs. In doing so it was possible to identify two ethers (diphenylether and hexamethyldisiloxane) which – based on NMR data – do not form any kind of bond or react in any way with each other. At the same time the cumulative LA / LB strength was too weak in all of these studied systems in order to split H<sub>2</sub> under mild conditions. This can be explained by the fact that ethers generally possess a too low Lewis acidity.

In contrast, it could be shown that various sterically hindered amines are basic enough to fulfill this task. The activation of H<sub>2</sub> with LA / LB pairs under mild conditions was thereby extended with the group of simple and commercially available N-B systems. It would therefore appear that d-Orbitals are not involved in this process of H<sub>2</sub> activation. Specifically, it was shown that diisopropylamine reacts reversibly with **BCF** and that this system does not activate hydrogen present at RT and 1 bar. However, at 110 °C the starting material splits already within 1 h a stoichiometric amount of H<sub>2</sub> with concomitant formation of the respective ammonium borate salt.

Furthermore, in solution no interactions or reactions between the strong base 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and **BCF** could be identified on the basis of NMR data. However, it is likely that N-H $\cdots$ F hydrogen bonds exist leading to the yellowish coloring of the solution and account for the close proximity within the LA / LB pair. The fast and

quantitative reaction of this system with H<sub>2</sub> at RT ultimately proved the general suitability of sterically demanding amines as LBs in frustrated Lewis pairs (FLPs) for the activation of hydrogen. In the course of the reaction an intermediate with an intermolecular dihydrogen bond (DHB) was observed for the first time. This supports various theoretical studies on the elucidation of the mechanism of hydrogen activation by FLPs suggesting a concerted heterolytic cleavage of the H<sub>2</sub> molecule. To date, all experimental and theoretical data point towards an early transition state, although many studies on different systems also support the formation of a  $\sigma$ -complex between the H<sub>2</sub> molecule and the borane function preceding this step. It is therefore assumed that the formation of such a H<sub>2</sub>-B complex depends very much on the energetic relationships in each system. In the general case the data suggest that the H<sub>2</sub> molecule approaches and interacts with the B first in the course of hydrogen splitting by FLPs; however, a local minimum on the potential energy surface is formed only in very few cases. The transition state is then formed only at a later stage of the reaction when both the LA and the LB center simultaneously attack the hydrogen molecule. A radical mechanism as it is discussed in literature is considered to be unlikely because ESR measurements of a yellowish solution of a FLP that can activate H<sub>2</sub> gave no evidence of the existence of unpaired electrons.

In continuation of these studies, trimethylsilyl protected amines were utilized as LBs. These special amines were also generally very well suited to activate H<sub>2</sub> in the presence of stoichiometric amounts of **BCF** as long as their LB strength and steric hindrance were sufficient. In a subsequent step it was thereby revealed that the N-Si bond is broken under formation of gaseous trimethylsilane. The deprotected amine that remains in solution either reacts with **BCF** due to its reduced size or activates another equivalent of H<sub>2</sub> forming ammonium borate as previously described.

Because one of the goals of this thesis constitutes of the design of active FLP based hydrogenation catalysts, a simple three-step synthesis of the linked ansa-aminoborane **49** and of the hydrated zwitterion **50** was developed. The author of the present study focused thereby mainly on the analysis of its structure and reactivity. In addition to **50-NHHB** also the deuterated isomers **50-NDDB**, **50-NDHB**, and **50-NHDB** could be synthesized individually and characterized via HRESI-TOF mass spectrometry, multinuclear NMR and IR spectroscopy.

The linked FLP **49** turned out to be exceedingly active during H<sub>2</sub> activation: this reaction in solution was already quantitatively complete after only 5 min at RT and 1 bar. Interestingly the liberation of H<sub>2</sub> from **50** could also be demonstrated in solution at elevated temperatures. This ability is of special interest because in a theoretical study the „correct“ magnitude of combined LA / LB strength of the FLP was postulated to be the only prerequisite for the reversibility of H<sub>2</sub> activation. According to the results of said study **50** should not be able to liberate hydrogen. A first X-ray crystal structure analysis of **50** and theoretical calculations indicated a very short and therefore strong intramolecular N-H···H-B DHB (1.78 and 1.51 Å respectively). The subsequently performed neutron scattering measurement of a single crystal enabled the precise determination of the positions of the activated H atoms. This result confirmed the existence of an extremely short intramolecular DHB with a H···H contact of only 1.67 Å. This bond length rates among the shortest N-H···H-B DHBs reported so far.

TG-MS measurements of **50-NXYB** showed that XY cannot be liberated from solid state without the simultaneous decomposition of **49**. The degradation of **50-NHHB** starts at 145 °C whereas it only starts at 165 °C in the case of **50-NDDB** due to its higher thermodynamic stability.

The N-X and B-Y stretching modes could be identified unambiguously by FT-IR spectroscopy. A red shift of  $\nu(\text{NX})$ , the broadness of the  $\nu(\text{NX})$  and  $\nu(\text{BY})$  modes and the fact that numerous maxima exist in the latter case could be explained by Fermi couplings and anharmonicity. This supports the existence of a dynamic intramolecular DHB in the solid state at RT. The ratios of  $\nu(\text{NH})/\nu(\text{ND})$  and  $\nu(\text{BH})/\nu(\text{BD})$  are in the range of 1.32 – 1.34.

With the help of VT and 2D NOESY NMR spectroscopic experiments and NMR analysis of diluted solutions the dynamic nature of **50-NHHB** was studied in detail. It could thereby be shown that the part of the molecule surrounding the nitrogen atom is subject to constant structural changes. An equilibrium between at least two conformational isomers (**50(1)** / **50(2)**) exists wherein one is more stable and therefore preferred.

Based on isotopic labeling of **50-NHHB** a primary isotope effect could be identified via <sup>1</sup>H NMR spectroscopy: The difference in chemical shift  ${}^p\Delta^1\text{H}(\text{D}) = \delta(\text{NH}) - \delta(\text{ND})$

amounts to 0.56 ppm. It could be shown that this discrepancy originates from different positions of the D- and H-atoms within the DHB.

$^1\text{H}$  NMR spectroscopic  $T_1$  relaxation measurements show that in solution the N-H $\cdots$ H-B DHB is between 1.68 and 1.77 Å – very close to the value determined by neutron scattering in the solid state. At elevated temperatures this value decreases even further. This result could be confirmed by independent selective 1D NOE and 2D NOESY experiments (1.63 and 1.65 Å). FT-IR spectra of **50-NHHB**, **50-NDDB** and **49** support this result due to the very similar frequencies and band shapes of the N-X and B-Y stretching vibrations observed in the solid state as compared to the solution. Nevertheless, no structural changes could be detected via VT FT-IR analysis upon cooling or heating of the solutions (240 – 380 K). In addition, only the N-bound proton of **50-NXYB** can be exchanged easily in solution. Even upon heating no rotation of X $\cdots$ Y occurs until XY finally is released.

During activation of deuterium hydride by a solution of **49**, no isotope effect related to the H / D allocation could be detected. Theoretical calculations ascribe this to an early transition state.

Furthermore, the stoichiometric reduction of benzaldehyde with **35** was achieved. The newly developed *ansa*-ammonium borate **50** proved to be an extremely active catalyst for the hydrogenation of various imines and enamines.

On the basis of the studies conducted towards this thesis, further *ansa*-ammonium borates could be developed which were several times more active in the hydrogenation of imines, broadening the group of reducible substrates significantly.<sup>[250]</sup> In addition, the *ansa*-ammonium borate concept proved to be successful in the development of chiral catalysts for the enantioselective hydrogenation of prochiral imines. The insights at hand therefore provide solid grounds to design further selective and active hydrogenation catalysts which target special requirements.

Although in the present thesis the activation and release of  $\text{H}_2$  at elevated temperatures using the light elements N and B was achieved, this occurred only in stoichiometric amounts and in diluted solutions. In order to enable such a reversible heterolytic cleavage the combined Lewis basicity and acidity at N and B must be in the right range by variation of electron pushing and withdrawing substituents on the one hand, and on the other hand the adduct formation between these two reactive centers must be

prevented. In the course of this study this is achieved by a high steric demand of the substituents, but it could also be realized by a rigid three dimensional network. From all these prerequisites it is quite obvious that several more atoms are needed to form H<sub>2</sub> splitting FLPs than only the active centers. Based on the previously stated reasons and current knowledge it therefore seems unlikely that reversible H<sub>2</sub> storage systems with high hydrogen capacity (e.g. > 7.5 wt.-% and > 7.0 Vol.-%) can be developed in the future using only the FLP concept.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in absolutierten Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik oder in einer Glovebox Labmaster 130 der Firma MBraun vorgenommen. Als Inertgas diente Argon 4.8 der Firma Linde.

Toluol, Dichlormethan, *n*-Pentan und Diethylether wurden mit Hilfe einer kommerziellen Reinigungsanlage MB SPS-800 der Firma MBraun getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel, *N,N*-Diisopropylethylamin, Diisopropylamin wurden über Calciumhydrid getrocknet, anschließend destilliert und in einer Glovebox unter Argon aufbewahrt. Benzaldehyd wurde dynamisch über neutralem Aluminiumoxid 90 getrocknet und über 4 Å Molekularsieb aufbewahrt. Alle übrigen kommerziellen Reagentien wurden ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt. Wasserstoffgas der Reinheit 5.0 wurde von der Firma Linde gekauft und vor der Verwendung durch eine mit 4 Å Molekularsieb befüllte Trocknungseinheit geleitet. Deuterium (99.96%) und Deuteriumhydrid (98%) wurden so verwendet, wie von der Firma Isotec erworben. Sind Mengenangaben von Flüssigkeiten in Masseneinheiten aufgeführt, so wurden diese in Einwegspritzen eingewogen. Nach der Zugabe wurden die Einwegspritzen mehrmals mit der Reaktionslösung gespült.

### 7.2 Analysemethoden

Elementaranalysen wurden an einem Elementar-Vario-EL-Gerät der Firma EA Euro 3000 (Kehatech) durchgeführt. Massenspektren wurden mit einem micrOTOF-Q (HRMS: ESI-TOF) der Firma Bruker in Acetonitril aufgenommen.

TG-MS-Experimente wurden an einem Q5000-thermogravimetrischen-Analysator von TA Instruments durchgeführt, der mit einem HPR-20 von Hiden Analytical verbunden war.



FT-IR-Studien ( $4000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ) bei variablen Temperaturen (VT) an gelösten Proben ( $c = 0.01 - 0.5 \text{ mol/L}$ ) wurden an einem Bruker VERTEX 70 durchgeführt, welches mit einer VT-Zelle von Specac inkl. Temperaturregler ausgestattet war. Für Niedrigtemperaturmessungen wurde flüssiger Stickstoff zur Kühlung eingesetzt. Um Spuren von Wasser auszuschließen, wurden die Proben in einer Glovebox gelöst und in die Messzelle überführt. Die Messungen im niederfrequenten Bereich ( $600 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit Polyethylenfenstern ( $d = 1 \text{ mm}$ ) durchgeführt. Leider konnten keine Messungen im Bereich unter  $300 \text{ cm}^{-1}$  bei niedrigeren Temperaturen als RT aufgrund der starken Absorptionsbanden des Mediums ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) erhalten werden. Der Einsatz anderer Lösemittel war durch die schlechte Löslichkeit des Zwitterions **50** in wenig polaren Lösemitteln eingeschränkt (z.B. Toluol oder lineare Kohlenwasserstoffe). Bei RT und darüber wurde  $\text{C}_6\text{H}_6$  eingesetzt und demnach wurden Spektren von  $600 - 100 \text{ cm}^{-1}$  erzeugt. Messungen im mittleren Frequenzbereich ( $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit AgCl-Fenstern ( $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) durchgeführt. Es konnten jedoch keine Messungen im Bereich unter  $800 \text{ cm}^{-1}$  bei RT und darunter aufgrund der starken Absorptionsbanden des Mediums ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aufgezeichnet werden. Oberhalb von RT wurde 1,1,2,2-Tetrachlorethan eingesetzt und demnach wurden Spektren von  $4000 - 850 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Diffuse Reflexions-Absorptions-FT-IR-Spektren (DRAFT) wurden ohne Lösemittel an einem Bruker VERTEX 70 aufgenommen, indem kleine Mengen der pulverisierten und homogenisierten Substanzen auf die reflektierende Metallplatte der DRIFT-Einheit (Spectra-Tech: The Collector) aufgebracht wurden.

Einkristallstrukturanalysen mittels Röntgenbeugung wurden an einem Bruker-Nonius-Kappa-CCD Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

Die Neutronenbeugungsstudie wurde an dem thermischen Einkristalldiffraktometer RESI<sup>[288]</sup> mit Cu-422-Monochromator am FRM II durchgeführt, das mit einer Euler-Wiege der Firma Huber und einem SHI-RDK-101-Kryostaten ausgestattet ist.

NMR- und VT-NMR-Spektren wurden entweder an einem Bruker-ARX-300 ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) oder einem Bruker-DPX-400 ( $^2\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) aufgenommen. Die Messungen wurden in den angegebenen Lösungsmitteln und, falls nicht anders vermerkt, bei RT ausgeführt. Die Angaben zur chemischen Verschiebung beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und sind in ppm angegeben.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren sind unter Verwendung des Lösungsmittelsignals als interner Standard in Bezug auf

Tetramethylsilan bzw. Tetramethylsilan-D<sub>12</sub> kalibriert. <sup>11</sup>B- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren beziehen sich auf die externen Standards BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (0 ppm) bzw. CF<sub>3</sub>COOH (-78.5 ppm relativ zu CFC<sub>3</sub> bei 0 ppm). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt aufgenommen, Kopplungen zu Heteroatomen sind angegeben.

Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), spt (Septett), m (Multipllett). Bei Kopplungen zu mehreren Kernen erfolgt die Kopplung multiplikativ. Beispiel: dd (Dublett vom Dublett). Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

<sup>1</sup>H-T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten wurden durch Standard-Inversion-Recovery-Experimente mit der Pulssequenz 180°-τ-90° an einem Bruker ARX-300 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen bestimmt. Da die untersuchten Signale sehr breit waren, wurde die Auswertung mit Hilfe der Flächenintegrale durchgeführt. Um eine vollständige Relaxation zwischen den einzelnen Puls-Experimenten zu gewährleisten, wurde D1 auf 5 s gesetzt und es wurden Werte nach 10 μs, 10 ms, 30 ms, 50 ms, 75 ms, 100 ms, 150 ms, 200 ms, 250 ms, 300 ms, 400 ms, 500 ms, 750 ms, 1 s, 1.5 s und 2 s aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software XWIN-NMR (Version 2.5) der Firma Bruker, einer nichtlinearen drei-Parameter Fitting Routine. Um die minimalen T<sub>1</sub>-Zeiten (T<sub>1</sub>(min)) zu bestimmen, wurden die Experimente in dem Temperaturbereich von 183 bis 293 K durchgeführt. Die T<sub>1</sub>(min)-Werte aller Protonen wurden bei 213 K ermittelt.

Das ESR-Experiment wurde an einem JES-RE2X-Spektrometer der Firma JEOL bei 9.159 GHz an einer 0.1 molaren Lösung bei RT durchgeführt.

### 7.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesemethoden dargestellt:

9-Trimethylsilyl-9*H*-carbazol (**36**)<sup>[289]</sup>

*N*-Trimethylsilyldiphenylamin (**37**)<sup>[289]</sup>

*N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamin (**40**)<sup>[290]</sup>

*N*-Benzyl(benzyliden)amin (**52**)<sup>[291]</sup>

*N*-Benzyl(1-phenylethyliden)amin (**54**)<sup>[292]</sup>

*N*-Benzyl(1-(4-methoxyphenyl)ethyliden)amin (**56**)<sup>[293]</sup>

*N*-Benzyl(1-(4-chlorphenyl)ethyliden)amin (**58**)<sup>[292]</sup>

*N*-Methyl(1-phenylethyliden)amin (**60**)<sup>[294]</sup>

*N*-Methyl(benzyliden)amin (**62**)<sup>[295]</sup>

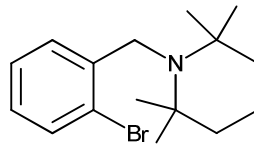
*N*-Methyl(1-phenylpropan-2-yliden)amin (**64**)<sup>[294]</sup>

*N*-(1-Cyclohexenyl)piperidin (**66**)<sup>[296]</sup>

Chlorobis(pentafluorophenyl)boran<sup>[251]</sup>

## 7.4 Synthese von Edukten

### 7.4.1 1-(2-Brombenzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**47**)



Ein ausgeheiztes 25 mL Schlenkrohr wird mit 1.413 g (10 mmol) **TMP**, 2.499 g (10 mmol) 2-Brombenzylbromid, 1.6 g (11.6 mmol) Kaliumcarbonat, 0.166 g (1 mmol) Kaliumiodid und trockenem Aceton (18 mL) befüllt. Das Gemisch wird für 48 h auf 95 °C erhitzt, anschließend auf RT abgekühlt und filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in Diethylether (50 mL) gelöst. Die Lösung wird zwei Mal mit Salzsäure (200 mL, 0.1 M) extrahiert, die vereinigten wässrigen Phasen mit Kaliumhydroxid auf den pH 12 eingestellt und zwei Mal mit Dichlormethan (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, mit einer kurzen Kieselgelsäule filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleiben 2.48 g (8 mmol, 80%) von **47** als weißer, kristalliner Feststoff.

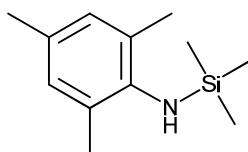
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 7.89 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 7.46 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 7.28 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 7.04 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 3.75 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), δ 1.65 (br s, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 1.56 (br s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 1.08 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>), δ 0.93 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ 143.75 (s, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 131.71 (s, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 130.44 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 127.11 (s, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 126.53 (s, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 122.25 (s, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 54.86 (s,

NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, δ 48.82 (s, NCH<sub>2</sub>), δ 41.28 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 33.21 (br s, CH<sub>3</sub>), δ 21.80 (br s, CH<sub>3</sub>), δ 17.85 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:** C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sup>79</sup>Br\*H<sup>+</sup>. **Berechnet:** 310.1165. **Gefunden:** 310.1167.  
C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sup>81</sup>Br\*H<sup>+</sup>. **Berechnet:** 311.1146. **Gefunden:** 311.1149.

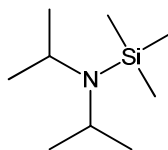
#### 7.4.2 *N*-Trimethylsilyl-2,4,6-trimethylanilin (**38**; cf. Murugavel et al.)<sup>[297]</sup>



Zu einer Lösung von 3.16 g (23.4 mmol) 2,4,6-Anilin in THF (10 mL) werden 9.8 mL (24.5 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -20 °C langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf RT erwärmt und für weitere 30 min bei dieser Temperatur gelassen. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wird eine Lösung von 2.67 g (24.6 mmol) Trimethylsilylchlorid in THF (5 mL) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Anschließend wird das Gemisch auf RT erwärmt und über Nacht rühren gelassen. Lösungsmittel und Edukte werden abdestilliert und anschließend 20 mL *n*-Pentan zugegeben. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abgetrennt und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Das Filtrat wird mit der Waschlösung vereint und die Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird mittels Vakuumdestillation (1.3 mbar, 75 °C) gereinigt und man erhält 4.46 g (21.5 mmol, 92%) **38** als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ 6.82 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), δ 2.19 (s, 3H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ 2.19 (s, 6H, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ 1.96 (br s, 1H, NH), δ 0.09 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 141.20 (s, 1-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), δ 132.59 (s, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), δ 131.43 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), δ 129.69 (s, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), δ 21.18 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), δ 20.14 (s, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ 1.47 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

7.4.3 *N*-Trimethylsilyldiisopropylamin (**42**)

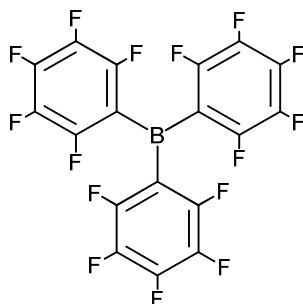
Zu einer Lösung von 10.12 g (0.1 mol) Diisopropylamin in Diethylether (35 mL) werden langsam 42 mL (0.105 mol) einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -20 °C unter konstantem Rühren zugetropft. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf RT. Nach weiteren 30 min wird die Reaktionsmischung auf -78 °C abgekühlt und über 30 min eine Lösung von 11.41 g (0.105 mol) Chlortrimethylsilan in Diethylether (15 mL) zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Gemisch bei RT über Nacht rühren gelassen. Lösungsmittel und Edukte werden abdestilliert und anschließend 40 mL *n*-Pentan zugegeben. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird abgetrennt und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Das Filtrat wird mit der Waschlösung vereint und die Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird zwei Mal mittels Destillation (157 °C) gereinigt und man erhält 1.21 g (7 mmol, 7%) **42** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H NMR}$  (Tol- $\text{D}_8$ , 300 MHz):  $\delta$  3.11 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH),  $\delta$  1.03 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  0.14 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol- $\text{D}_8$ , 75 MHz):  $\delta$  45.52 (s, CH),  $\delta$  24.55 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  2.64 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

## 7.5 NMR-Spektren von Edukten

### 7.5.1 BCF

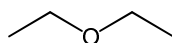


$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  58.57 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.75 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.14 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 262$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  138.08 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 257$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.97 (br s, 6F, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -142.91 (br s, 3F, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.08 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

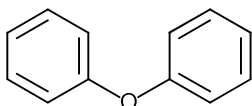
### 7.5.2 Diethylether



$^1\text{H}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  3.26 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ),  $\delta$  1.11 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 75 MHz):  $\delta$  65.89 (s,  $\text{OCH}_2$ ),  $\delta$  15.55 (s,  $\text{CH}_3$ ).

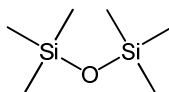
### 7.5.3 Diphenylether



$^1\text{H}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.04 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.90 (m, 4H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.85 (m, 2H, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 75 MHz):  $\delta$  157.81 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.92 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  123.28 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  119.17 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

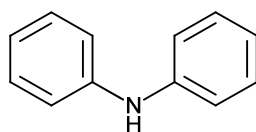
## 7.5.4 Hexamethyldisiloxan



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  0.12 (s,  $\text{CH}_3$ ).

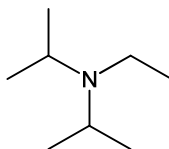
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  2.42 (s,  $\text{CH}_3$ ).

## 7.5.5 Diphenylamin



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7.10 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.84 (m, 6H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  5.02 (br s, 1H, NH).

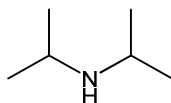
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  143.88 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.90 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  121.48 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  118.51 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

7.5.6 *N*-Ethyl-diisopropylamin

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  2.94 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, CH), 2.39 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  0.96 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  48.67 (s, CH),  $\delta$  39.18 (s,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  21.41 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  17.73 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

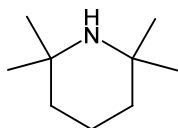
### 7.5.7 Diisopropylamin



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  2.79 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, CH),  $\delta$  0.95 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  0.23 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  45.66 (s, CH),  $\delta$  24.08 (s,  $\text{CH}_3$ ).

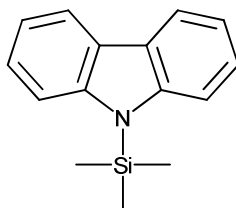
### 7.5.8 TMP



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.24 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.06 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  0.30 (br s, 1H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  49.99 (s, NC),  $\delta$  38.98 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  32.43 (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  19.19 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

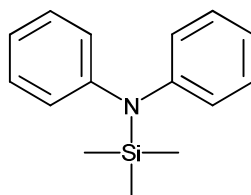
### 7.5.9 9-Trimethylsilyl-9H-carbazol (**36**)



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  8.04 (m, 2H, 4,5- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.54 (m, 2H, 1,8- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.36 (m, 2H, 3,6- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.25 (m, 2H, 2,7- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  0.33 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

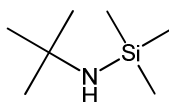
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  145.08 (s, 8a,9a- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  127.27 (s, 4a,4b- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  126.11 (s, 2,7- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  120.93 (s, 4,5- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  120.39 (s, 3,6- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  113.79 (s, 1,8- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  1.64 (s,  $\text{CH}_3$ ).



7.5.10 *N*-Trimethylsilyldiphenylamin (**37**)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7.10 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.89 (m, 6H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  0.18 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.25 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.78 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  125.35 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  122.88 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  1.50 (s,  $\text{CH}_3$ ).

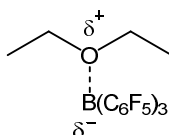
7.5.11 *N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamin (**40**)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  1.15 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  0.53 (br s, 1H, NH),  $\delta$  0.06 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  49.40 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  33.74 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  2.52 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

## 7.6 Sauerstoffether und Amine in Gegenwart von BCF

## 7.6.1 Diethylether und BCF



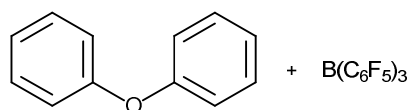
7.4 mg (0.1 mmol) Diethylether und 51.2 mg (0.1 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Toluol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt, wobei sich das Addukt **36** bildet.

$^1\text{H NMR}$  (Tol-D<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  3.37 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, OCH<sub>2</sub>),  $\delta$  0.68 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{11}\text{B NMR}$  (Tol-D<sub>8</sub>, 96 MHz):  $\delta$  27.29 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 75 MHz):  $\delta$  148.31 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 245$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  142.81 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 255$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  137.59 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 257$  Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  114.84 (m, quartäres Kohlenstoffatom von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  68.03 (s, OCH<sub>2</sub>),  $\delta$  13.19 (s, CH<sub>3</sub>).

### 7.6.2 Diphenylether und BCF



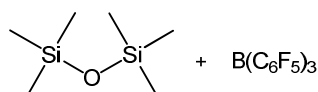
17.0 mg (0.1 mmol) Diphenylether und 51.2 mg (0.1 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Toluol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

$^1\text{H NMR}$  (Tol-D<sub>8</sub>, 300 MHz):  $\delta$  7.03 (m, 4H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $\delta$  6.86 (m, 6H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$^{11}\text{B NMR}$  (Tol-D<sub>8</sub>, 96 MHz):  $\delta$  60.35 (br s).

$^{19}\text{F NMR}$  (Tol-D<sub>8</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -129.65 (br s, 6F, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -147.89 (br s, 3F, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -161.06 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

### 7.6.3 Hexamethyldisiloxan und BCF



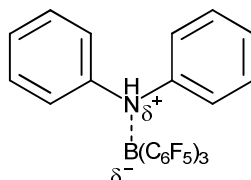
32.48 mg (0.2 mmol) Hexamethyldisiloxan und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

$^1\text{H NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  0.12 (s, CH<sub>3</sub>).

$^{11}\text{B NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96 MHz):  $\delta$  60.31 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  148.59 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 244$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  143.29 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 258$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  138.10 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 254$  Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  114.74 (m, quartäres Kohlenstoffatom von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  2.30 (s, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -129.79 (br s, 6F, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -142.90 (br s, 3F, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -161.13 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

7.6.4 Diphenylamin und **BCF**

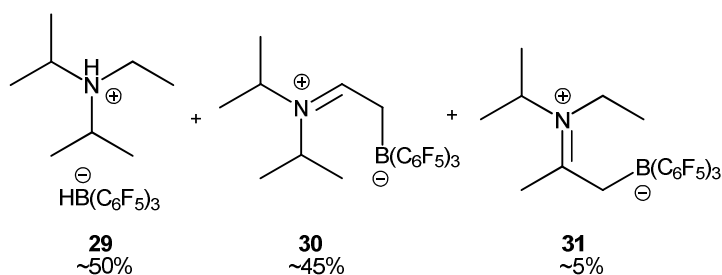
33.9 mg (0.2 mmol) Diphenylamin und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt, wobei sich ein LA / LB-Addukt bildet.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  6.93 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.85 (m, 4H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.78 (br s, 1H, NH),  $\delta$  6.76 (m, 2H, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  37.06 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.73 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 247$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  143.97 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 260$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  143.48 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  138.07 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 253$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  129.90 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  124.34 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  120.48 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  114.96 (m, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.77 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -147.79 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -162.04 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

7.6.5 *N*-Ethyl-diisopropylamin und **BCF**

25.9 mg (0.2 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt. Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung deutet auf die Existenz folgender Spezies hin: ca. 50% **29**, ca. 45% **30** und ca. 5% **31**.

**29:**

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -24.46 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 78$  Hz).

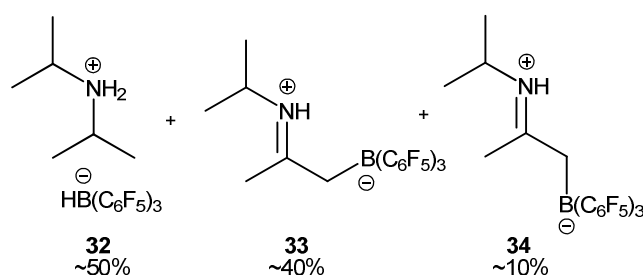
**30:**

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -14.22 (s).

**31:**

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -13.07 (s).

### 7.6.6 Diisopropylamin und BCF



20.2 mg (0.2 mmol) Diisopropylamin und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt. In Lösung sind folgende Spezies anhand NMR-Spektren zu identifizieren: ca. 50% **32**, ca. 40% **33** und ca. 10% **34**.

**32:**

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  4.23 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  2.33 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}$ ),  $\delta$  0.47 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). Das breite Quartett von  $\text{BH}$  ist durch andere Signale verdeckt.

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -24.10 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 78$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.08 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 233$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  139.44 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 252$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  137.76 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  49.86 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  18.83 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -132.87 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 24$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.32 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -165.14 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**33:**

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  6.38 (br s, 1H, NH),  $\delta$  2.82 (s, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  2.65 (spt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, CH),  $\delta$  1.25 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ),  $\delta$  0.33 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -13.37 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.08 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 233$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  139.44 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 252$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  137.76 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  55.59 (s,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  50.40 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  20.58 (s,  $\text{CCH}_3$ ),  $\delta$  19.67 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Es können keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome registriert werden.

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -130.95 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 24$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -159.11 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -163.75 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

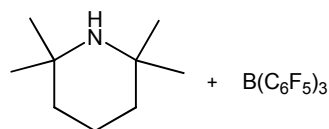
**34:**

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  6.38 (br s, 1H, NH),  $\delta$  3.12 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  2.99 (spt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, CH),  $\delta$  1.34 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ),  $\delta$  0.29 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -12.95 (s).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -130.95 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 24$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -159.11 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -163.75 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.6.7 TMP und BCF



28.3 mg (0.2 mmol) **TMP** und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

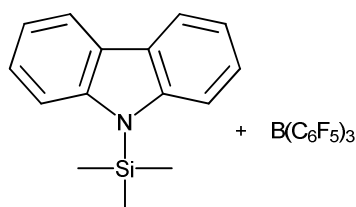
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.21 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.02 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  0.38 (s, 1H, NH).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  64.53 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.65 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.11 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 259$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  138.01 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 255$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  49.89 (s, NC),  $\delta$  38.94 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  32.36 (s,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  19.19 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.69 (dt, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -142.98 (tt, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.14 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.6.8 **36** und **BCF**



47.9 mg (0.2 mmol) 9-Trimethylsilyl-9H-carbazol (**36**) und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  8.03 (m, 2H, 4,5- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.53 (m, 2H, 1,8- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.34 (m, 2H, 3,6- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  7.23 (m, 2H, 2,7- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  0.18 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

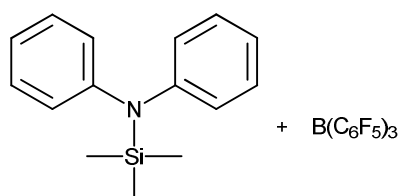
$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  60.14 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.84 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.40 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 262$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.12 (s, 8a,9a- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  138.10 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 257$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  127.29 (s, 4a,4b- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  126.08 (s, 2,7- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  120.88 (s, 4,5- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  120.35 (s, 3,6- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  113.81 (s, 1,8- $\text{C}_{12}\text{H}_8$ ),  $\delta$  113.44 (m, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  1.60 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.63 (dt, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -142.84 (tt, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 6$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.02 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -132.65 (s, 6F, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -155.84 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -162.94 (m, 6F, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.6.9 **37** und **BCF**



48.3 mg (0.2 mmol) *N*-Trimethylsilyldiphenylamin (**37**) und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

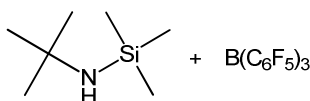
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7.10 (m, 4H, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  6.89 (m, 6H, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  0.18 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  58.67 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.29 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  148.84 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.52 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 259$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  138.12 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 258$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  129.78 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  125.38 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  122.87 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  113.69 (m, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  1.44 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.66 (dt, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -143.07 (tt, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.06 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.6.10 40 und BCF



29.1 mg (0.2 mmol) *N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamin (**40**) und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

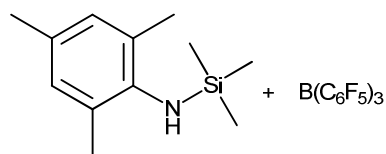
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  1.15 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  0.56 (br s, 1H, *NH*),  $\delta$  0.16 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  59.88 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.26 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.42 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 259$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  137.51 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 254$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  49.30 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  33.88 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  1.82 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.32 (dt, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -142.63 (tt, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.12 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.6.11 38 und BCF



41.5 mg (0.2 mmol) *N*-Trimethylsilylmesitylamin (**38**) und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Benzol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  6.81 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $\delta$  2.18 (s, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  1.97 (br s, 1H, NH),  $\delta$  0.09 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

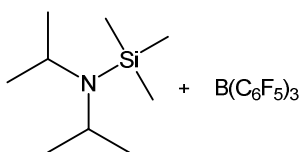
$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 96 MHz):  $\delta$  60.68 (br s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.86 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.63 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 257$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  141.25 (s, 1- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $\delta$  138.14 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 255$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  132.61 (s, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $\delta$  131.45 (s, 4- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $\delta$  129.69 (s, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $\delta$  113.58 (m, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  21.11 (s, 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  20.11 (s, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  1.41 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -129.66 (dt, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -142.78 (tt, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz,  $^4J_{\text{FF}} = 7$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -161.04 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**ESR** (Toluol, 9.159 GHz, center field: 330 mT, Modulation: 0.04 – 0.40 mT, Zeitkonstante: 0.1 s, Leistung: 0.5 mW): Kein Signal detektierbar.

### 7.6.12 42 und BCF



34.7 mg (0.2 mmol) *N*-Trimethylsilyldiisopropylamin (**42**) und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in deuteriertem Toluol (0.6 mL) gelöst und weitere 30 min bei RT gerührt.

$^1\text{H NMR}$  (Tol- $\text{D}_8$ , 300 MHz):  $\delta$  3.11 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH),  $\delta$  1.03 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  0.13 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  (Tol- $\text{D}_8$ , 128 MHz):  $\delta$  59.12 (br s).

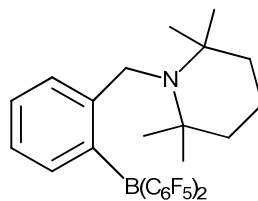
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol- $\text{D}_8$ , 75 MHz):  $\delta$  148.58 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  145.10 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  137.82 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 257$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  45.61 (s,



CH),  $\delta$  24.56 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  2.62 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe registriert werden.

<sup>19</sup>F NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -130.02 (br s, 6F, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -143.15 (br s, 3F, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -161.11 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

### 7.6.13 1-(2-Bis(pentafluorophenyl)boryl)benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**49**)



3.17 g (10.2 mmol) 1-(2-Brombenzyl)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (**47**) wird bei -70 °C in Diethylether (35 mL) durch Zugabe von 11.0 mL (21 mmol) einer 1.9 M Lösung von *t*-Butyllithium in Pentan lithiiert. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und über Nacht rühren gelassen. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der feste Rückstand mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und man erhält das Lithiumderivat **48** als blassgelbes Pulver. Ohne weitere Aufreinigung wird das Salz in *n*-Pentan / Toluol (75 mL, 40/60) gelöst und auf -20 °C abgekühlt. Eine Lösung von 3.88 g (10.2 mmol) Chlorobis(pentafluorophenyl)boran in Toluol (30 mL) wird innerhalb von 20 min hinzuge tropft. Sofortige intensive Gelbfärbung deutet auf die Entstehung des gewünschten Produkts hin. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in *n*-Pentan (45 mL) suspendiert, filtriert und mit *n*-Pentan (15 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat werden 4.10 g (7.2 mmol, 70%) von **49** als zähes orangefarbenes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  8.12 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  7.34 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  7.17 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  7.03 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  3.83 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>),  $\delta$  1.35 (br. s, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $\delta$  0.79 (br. s, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>11</sup>B NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128 MHz):  $\delta$  65.48 (br. s).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  152.61 (s, 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  147.49 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 250 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  144.10 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 260 Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  138.21 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 255 Hz,

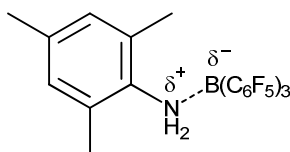
*meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  135.32 (s, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  134.51 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  128.54 (s, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  126.44 (s, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $\delta$  55.34 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  49.40 (s, NCH<sub>2</sub>),  $\delta$  41.53 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $\delta$  32.54 (br s, CH<sub>3</sub>),  $\delta$  21.90 (br s, CH<sub>3</sub>),  $\delta$  18.32 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Es können keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe und von 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> registriert werden.

<sup>19</sup>F NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -129.92 (d, 6F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 25 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -147.59 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -161.20 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF: C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>BNF<sub>10</sub>\*H<sup>+</sup>. Berechnet: 576.1920. Gefunden: 576.1921.

## 7.7 Aktivierung von Wasserstoff

### 7.7.1 *N*-Mesitylaminotris(pentafluorophenyl)boran (**39**)



41.5 mg (0.2 mmol) *N*-Trimethylsilyl-2,4,6-trimethylanilin (**38**) und 102.4 mg (0.2 mmol) BCF werden in Benzol (1 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 15 h bei RT rühren gelassen. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und zurück bleiben 127.1 mg (0.2 mmol, 98%) des Addukts **39** als weißer Feststoff.

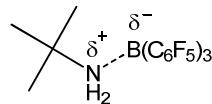
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  6.76 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),  $\delta$  4.55 (s, 2H, NH<sub>2</sub>),  $\delta$  2.08 (s, 6H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $\delta$  2.04 (s, 3H, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>11</sup>B NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 96 MHz):  $\delta$  -0.98 (s).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  147.25 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 246 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  138.83 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 226 Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  136.35 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 245 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  128.44 (s, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),  $\delta$  125.07 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),  $\delta$  121.60 (s, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>),  $\delta$  20.05 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $\delta$  17.72 (s, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe und für 1-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -134.11 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 24$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -158.38 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -164.97 (m, 6F, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

### 7.7.2 *N*-*t*-Butylaminotris(pentafluorophenyl)boran (**41**)

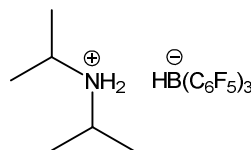


14.5 mg (0.1 mmol) *N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamin (**40**) werden zu einer Lösung von 51.2 mg (0.1 mmol) **BCF** in Benzol (1.0 mL) hinzugefügt. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 15 h bei RT rühren gelassen. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und zurück bleiben 55.5 mg (0.1 mmol, 95%) **41**<sup>[236]</sup> als weißer Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  4.32 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  0.53 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  148.77 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 246$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  141.10 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  138.00 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  57.99 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  28.55 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

### 7.7.3 Diisopropylammoniumtris(pentafluorophenyl)hydroborat (**32**)



17.3 mg (0.1 mmol) *N*-Trimethylsilyldiisopropylamin (**42**) und 51.2 mg (0.1 mmol) **BCF** werden in Toluol (0.7 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 10 h refluxiert. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und zurück bleiben 61.0 mg (0.1 mmol, 98%) **32** als weißer Feststoff.

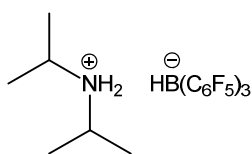
$^1\text{H}$  NMR (Tol- $\text{D}_8$ , 300 MHz):  $\delta$  4.32 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  3.56 (br q, 1H,  $^1J_{\text{BH}} = 86$  Hz, BH),  $\delta$  2.41 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, CH),  $\delta$  0.53 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (Tol- $\text{D}_8$ , 96 MHz):  $\delta$  -24.12 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 83$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 75 MHz):  $\delta$  148.86 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 235$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  138.90 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 249$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  137.43 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 248$  Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  50.23 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  18.39 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR (Tol-D<sub>8</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -134.43 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -162.72 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -166.56 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

#### 7.7.4 Diisopropylammoniumtris(pentafluorophenyl)hydroborat (**32**)



20.2 mg (0.2 mmol) Diisopropylamin und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in Toluol (1 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 1 h refluxiert. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und zurück bleiben 122.4 mg (0.2 mmol, 99%) **32** als weißer Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$  4.37 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>),  $\delta$  3.63 (br q, 1H,  $^1J_{\text{BH}} = 73$  Hz, BH),  $\delta$  2.33 (spt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, CH),  $\delta$  0.46 (d, 12H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, CH<sub>3</sub>).

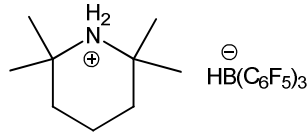
$^{11}\text{B}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128 MHz):  $\delta$  -24.11 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 83$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$  149.18 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 230$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  139.20 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 250$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  137.66 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 241$  Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  49.76 (s, CH),  $\delta$  18.58 (s, CH<sub>3</sub>). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 282 MHz):  $\delta$  -133.94 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -162.11 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),  $\delta$  -166.04 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

**Elementaranalyse** für C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>BF<sub>15</sub>N: **Berechnet:** C 46.86%; H 2.79%; N 2.28%.  
**Gefunden:** C 47.39%; H 2.61%; N 2.38%.

## 7.7.5 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidiniumtris(pentafluorophenyl)hydroborat (**35**)

28.3 mg (0.2 mmol) **TMP** und 102.4 mg (0.2 mmol) **BCF** werden in Toluol (1 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 1 h bei RT rühren gelassen. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und zurück bleiben 131.0 mg (0.2 mmol, 100%) **35** als weißer Feststoff.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  4.32 (br t (1:1:1), 2H,  $^1J_{\text{NH}} = 43$  Hz,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  3.74 (br q, 1H,  $^1J_{\text{BH}} = 76$  Hz,  $\text{BH}$ ),  $\delta$  0.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  0.71 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  0.59 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  -24.13 (d,  $^1J_{\text{BH}} = 75$  Hz).

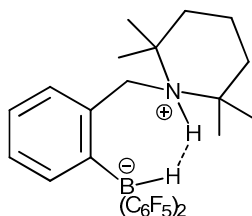
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  149.22 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 238$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  139.19 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 241$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  137.62 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 251$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  60.24 (s, NC),  $\delta$  34.52 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  27.24 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  15.48 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.55 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -162.48 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 20$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -166.22 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BF}_{15}\text{N}$ : **Berechnet:** C 49.49%; H 3.23%; N 2.14%.

**Gefunden:** C 50.25%; H 3.20%; N 2.18%.

### 7.7.6 Bis(pentafluorophenyl)(2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidinium-1-yl)methylen)phenyl)hydroborat (**50**)



In einem ausgeheizten 150 mL-Schlenkrohr werden 2.876 g (5.0 mmol) 1-(2-Bis(pentafluorophenyl)boryl)benzyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin **49** in Toluol (10 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (1 bar) befüllt und 15 min bei RT rühren gelassen. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in *n*-Pentan (15 mL) suspendiert, abfiltriert und zurück bleiben 2.880 g (5.0 mmol, 100%) **50** als weißer Feststoff.

**<sup>1</sup>H NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): δ 7.66 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 7.55 (br s, 1H, NH), δ 7.22 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 7.07 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 6.74 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 3.92 (br q, 1H, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 74 Hz, BH), δ 3.80 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), δ 0.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 0.75 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 0.63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), δ 0.50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>11</sup>B NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128 MHz): δ -20.39 (d, <sup>1</sup>J<sub>BH</sub> = 77 Hz).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz): δ 149.13 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 240 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), δ 139.26 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 260 Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), δ 137.85 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 260 Hz, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), δ 137.81 (s, 6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 134.55 (s, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 129.53 (s, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 128.07 (s, 5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 125.85 (s, 3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), δ 67.03 (s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), δ 54.77 (br s, NCH<sub>2</sub>), δ 40.74 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), δ 30.84 (s, CH<sub>3</sub>), δ 20.70 (s, CH<sub>3</sub>), δ 15.71 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Es können keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringe und von 1-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> registriert werden.

**<sup>19</sup>F NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 282 MHz): δ -132.17 (d, 6F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 21 Hz, *ortho*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), δ -161.81 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> = 19 Hz, *para*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), δ -165.54 (m, 6F, *meta*-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:** C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Na<sup>+</sup>. **Berechnet:** 600.1891. **Gefunden:** 600.1919.

**HRMS ESI<sup>-</sup>-TOF:** C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>BF<sub>10</sub>N<sup>-</sup>. **Berechnet:** 576.1926. **Gefunden:** 576.1954.

**<sup>1</sup>H NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 292 K): T<sub>1</sub> = 206 ms (σ = 2.725\*10<sup>-2</sup>, NH), T<sub>1</sub> = 158 ms (σ = 2.003\*10<sup>-2</sup>, BH).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 243 K):  $T_1 = 121$  ms ( $\sigma = 6.904 \cdot 10^{-3}$ , NH),  $T_1 = 62$  ms ( $\sigma = 6.849 \cdot 10^{-3}$ , BH).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 223 K):  $T_1 = 94$  ms ( $\sigma = 6.184 \cdot 10^{-3}$ , NH),  $T_1 = 48$  ms ( $\sigma = 1.873 \cdot 10^{-2}$ , BH).

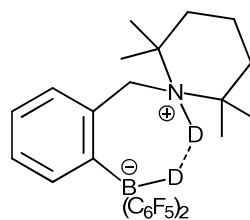
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 213 K):  $T_1 = 92$  ms ( $\sigma = 5.504 \cdot 10^{-3}$ , NH),  $T_1 = 45$  ms ( $\sigma = 1.973 \cdot 10^{-2}$ , BH).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 203 K):  $T_1 = 94$  ms ( $\sigma = 6.376 \cdot 10^{-3}$ , NH),  $T_1 = 46$  ms ( $\sigma = 1.918 \cdot 10^{-2}$ , BH).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz, 183 K):  $T_1 = 129$  ms ( $\sigma = 5.198 \cdot 10^{-3}$ , NH),  $T_1 = 80$  ms ( $\sigma = 4.394 \cdot 10^{-2}$ , BH).

## 7.8 Deuterierungen

### 7.8.1 50-NDDB



In einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkrohr werden 575 mg (1.0 mmol) **49** in *n*-Pentan (3 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Deuterium (1 bar) befüllt und 15 min bei RT rühren gelassen. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und fünf Mal mit *n*-Pentan (15 mL) gewaschen. Es werden 568 mg (1.0 mmol, 98%) **50-NDDB** als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.15 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $\delta$  4.44 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ),  $\delta$  1.6-1.9 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.51 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^2\text{H NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  7.21 (br s, 1D, ND),  $\delta$  3.77 (br s, 1D, BD).

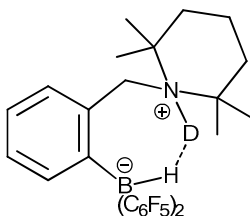
$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz):  $\delta$  -21.07 (s).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.67 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -163.66 (br s, 3F, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -167.03 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BDF}_{10}\text{N}^*\text{Na}^+$ . **Berechnet:** 601.1954. **Gefunden:** 601.1931.

**HRMS ESI-TOF:**  $C_{28}H_{24}BDF_{10}N$ . **Berechnet:** 577.1989. **Gefunden:** 577.1992.

### 7.8.2 50-NDHB



In einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkrohr werden 200 mg (0.35 mmol) **50-NHHB** in Methanol- $D_1$  / Benzol (3 mL, 40/60) gelöst und 24 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wird noch zwei weitere Male wiederholt und der weiße Rückstand drei Mal mit *n*-Pentan (6 mL) gewaschen. Somit werden 188 mg (0.33 mmol, 94%) **50-NDHB** als weißer Feststoff erhalten.

**$^1H$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.15 (m, 4H,  $C_6H_4$ ),  $\delta$  4.48 (s, 2H,  $NCH_2$ ),  $\delta$  3.72 (br q, 1H,  $^1J_{BH} = 76$  Hz, BH),  $\delta$  1.6-1.9 (m, 6H,  $CH_2CH_2CH_2$ ),  $\delta$  1.51 (s, 6H,  $CH_3$ ),  $\delta$  1.12 (s, 6H,  $CH_3$ ).

**$^2H$  NMR** ( $CH_2Cl_2$ , 400 MHz):  $\delta$  7.23 (br s).

**$^{11}B$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 96 MHz):  $\delta$  -20.86 (d,  $^1J_{BH} = 77$  Hz).

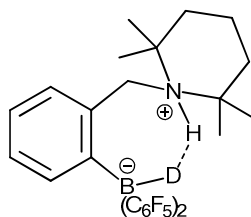
**$^{19}F$  NMR** ( $CD_2Cl_2$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.67 (d, 6F,  $^3J_{FF} = 22$  Hz, *ortho*- $C_6F_5$ ),  $\delta$  -163.66 (br s, 3F, *para*- $C_6F_5$ ),  $\delta$  -167.06 (m, 6F, *meta*- $C_6F_5$ ).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:**  $C_{28}H_{26}BF_{10}N^*Na^+$ . **Berechnet:** 600.1891. **Gefunden:** 600.1903.

**HRMS ESI<sup>-</sup>-TOF:**  $C_{28}H_{25}BF_{10}N^-$ . **Berechnet:** 576.1926. **Gefunden:** 576.1930.



### 7.8.3 50-NHDB



In einem 25 mL-Schlenkrohr werden 200 mg (0.35 mmol) **50-NDDB** in Methanol / Benzol (3 mL, 40/60) gelöst und 24 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wird noch zwei weitere Male wiederholt und der weiße Rückstand drei Mal mit *n*-Pentan (6 mL) gewaschen. Es werden 191 mg (0.33 mmol, 95%) **50-NHDB** als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.71 (br s, 1H, NH),  $\delta$  7.16 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $\delta$  4.44 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ),  $\delta$  1.6-1.9 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.51 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^2\text{H NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  3.80 (br s).

$^{11}\text{B NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz):  $\delta$  -21.15 (s).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.66 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -163.63 (br s, 3F, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -167.02 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BDF}_{10}\text{N}^*\text{Na}^+$ . **Berechnet:** 601.1954. **Gefunden:** 601.2017.

**HRMS ESI<sup>-</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{BDF}_{10}\text{N}^-$ . **Berechnet:** 577.1989. **Gefunden:** 577.2015.

### 7.8.4 49 und HD

In einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkrohr werden 230 mg (0.4 mmol) **49** in *n*-Pentan (1.5 mL) gelöst. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Deuteriumhydrid (1 bar) befüllt und 15 min bei RT rühren gelassen. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und fünf Mal mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Es werden 227 mg (0.4 mmol, 98%) verschiedener Isotopomere von **50** als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz):  $\delta$  7.76 (br s, 0.5H, NH),  $\delta$  7.14 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $\delta$  4.44 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ),  $\delta$  3.72 (br q, 0.5H,  $^1J_{\text{BH}} = 77$  Hz, BH),  $\delta$  1.6-1.9 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.51 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  1.12 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^2\text{H NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  7.23 (br s, 1D, ND),  $\delta$  3.78 (br s, 1D, BD).

$^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 96 MHz):  $\delta$  -20.81 (Überlagerung von d und s).

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.65 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 22$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -163.63 (br s, 3F, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -167.02 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BDF}_{10}\text{N}^*\text{Na}^+$ . **Berechnet:** 601.1954. **Gefunden:** 601.1929.

**HRMS ESI<sup>+</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BF}_{10}\text{N}^*\text{Na}^+$ . **Berechnet:** 600.1891. **Gefunden:** 600.1911.

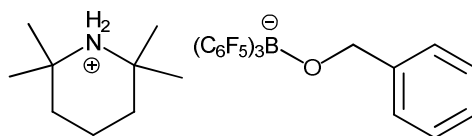
**HRMS ESI<sup>-</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{BDF}_{10}\text{N}^-$ . **Berechnet:** 577.1989. **Gefunden:** 577.1994.

**HRMS ESI<sup>-</sup>-TOF:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BF}_{10}\text{N}^-$ . **Berechnet:** 576.1926. **Gefunden:** 576.1977.

## 7.9 Reduktionen

### 7.9.1 2,2,6,6-

Tetramethylpiperidiniumbenzyloxytris(pentafluorophenyl)borat  
(**51**): Stöchiometrische Reduktion von Benzaldehyd mit **35**



In einem ausgeheizten 25 mL-Schlenkrohr werden 98.3 mg (0.15 mmol) **35**, Dichlormethan (1 mL) und 15.9 mg (0.15 mmol) Benzaldehyd 1 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und zurück bleiben 114.3 mg (0.15 mmol, 100%) **51** als weißer Feststoff.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7.89 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  7.32 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ )  $\delta$  7.21 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  7.10 (t, H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  4.18 (s,  $\text{PhCH}_2$ ),  $\delta$  1.64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.31 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{11}\text{B}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 128 MHz):  $\delta$  1.58 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 75 MHz):  $\delta$  147.42 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 240$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  144.73 (s, quartäres Kohlenstoffatom von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  137.46 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 245$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  135.77 (dm,  $^1J_{\text{CF}} = 243$  Hz, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  127.36 (s, *meta*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  125.68 (s, *ortho*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  125.47 (s, *para*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  65.59 (s,  $\text{PhCH}_2\text{O}$ ),  $\delta$  55.88 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  34.32 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\delta$  26.81 (s,  $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  15.66 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ). Es kann kein Signal für die quartären Kohlenstoffatome der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe registriert werden.

$^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 282 MHz):  $\delta$  -133.36 (d, 6F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *ortho*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -162.30 (t, 3F,  $^3J_{\text{FF}} = 21$  Hz, *para*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ),  $\delta$  -166.24 (m, 6F, *meta*- $\text{C}_6\text{F}_5$ ).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{BF}_{15}\text{NO}$ : **Berechnet:** C 53.64%; H 3.57%; N 1.84%.

**Gefunden:** C 53.84%; H 3.54%; N 1.90%.

## 7.9.2 Katalytische Reduktion von Iminen und Enaminen

### 7.9.2.1 Katalytische Reduktion von **52**, **54**, **56** und **58**

*N*-Benzyl(benzyliden)amin (**52**)<sup>[291]</sup>

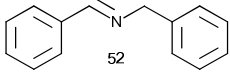
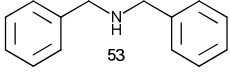
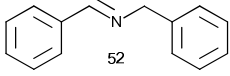
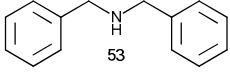
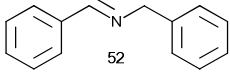
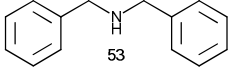
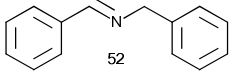
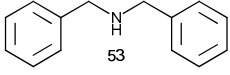
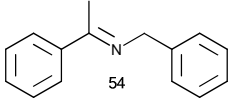
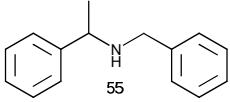
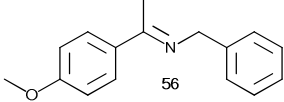
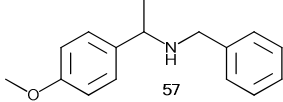
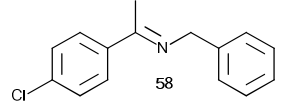
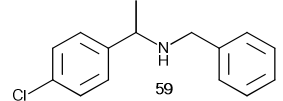
*N*-Benzyl(1-phenylethyliden)amin (**54**)<sup>[292]</sup>

*N*-Benzyl(1-(4-methoxyphenyl)ethyliden)amin (**56**)<sup>[293]</sup>

*N*-Benzyl(1-(4-chlorphenyl)ethyliden)amin (**58**)<sup>[292]</sup>

Ein 25 mL-Schlenkrohr wird mit 5.8 bzw. 11.6 mg (0.01 bzw. 0.02 mmol) **50**, absolutiertem Toluol (0.7 mL) und dem entsprechenden Imin (0.25 mmol) befüllt. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (2 bar) befüllt und eine definierte Zeit bei 110 °C rühren gelassen. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die erhaltenen Amine werden nicht von zurückgebliebenem Katalysator gereinigt und durch Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit Literaturdaten<sup>[298]</sup> identifiziert. Die genauen Reaktionsbedingungen und Ausbeuten können Tabelle 7.1 entnommen werden.

**Tabelle 7.1:** Hydrierung verschiedener Imine und einem Enamin in Gegenwart von 4 mol-% des Katalysators **50** bei 110 °C und einem Wasserstoffdruck von 2 bar.

Substrat	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
	24		51
	48		60
	12		99 <sup>[b]</sup>
	1		99 <sup>[c]</sup>
	6		99
	6		99
	6		99

[a] Ausbeuten wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie bestimmt. [b] Einsatz von 8 mol-% Katalysator. [c] Einsatz von 100 mol-% Katalysator und Durchführung der Reaktion bei 80 °C.

### 7.9.2.2 Katalytische Reduktion von **60**, **62**, **64** und **66**

*N*-Methyl(1-phenylethyliden)amin (**60**)<sup>[294]</sup>

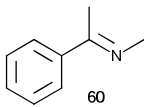
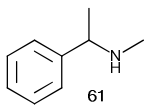
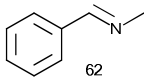
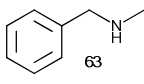
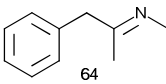
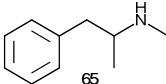
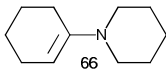
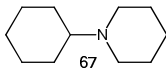
*N*-Methyl(benzyliden)amin (**62**)<sup>[295]</sup>

*N*-Methyl(1-phenylpropan-2-yliden)amin (**64**)<sup>[294]</sup>

*N*-(1-Cyclohexenyl)piperidin (**66**)<sup>[296]</sup>

Ein 25 mL-Schlenkrohr wird mit 5.8 mg (0.01 mmol) **50**, absolutiertem deuteriertem Toluol (0.7 mL) und dem entsprechenden Imin bzw. Enamin (0.25 mmol) befüllt. Die Lösung wird einmal durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast, mit Wasserstoff (2 bar) befüllt und eine definierte Zeit bei 110 °C rühren gelassen. Die erhaltenen Amine werden durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aus den Reaktionslösungen mit Literaturdaten<sup>[294, 298]</sup> identifiziert. Die Reaktionszeiten und Ausbeuten können Tabelle 7.2 entnommen werden.

**Tabelle 7.2:** Hydrierung verschiedener Imine und Enamine in Gegenwart von 4 mol-% des Katalysators **50** bei 110 °C und einem Wasserstoffdruck von 2 bar.

Substrat	Zeit [h]	Produkt	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>
 60	12	 61	99
 62	24	 63	4
 64	24	 65	4
 66	12	 67	85

[a] Ausbeuten wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie bestimmt.

## 7.10 Kristallstrukturdaten

### 7.10.1 Röntgenbeugung am Einkristall von **35**

Ein Einkristall wurde durch Überschichten einer Toluollösung mit *n*-Pentan bei RT erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS-97)<sup>[299]</sup> und die Strukturverfeinerung aller Nichtwasserstoffatome erfolgte anisotrop mittels Full-matrix least-squares on  $F^2$  (SHELXL-97).<sup>[299]</sup> H-Atome wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. H(B, N) wurden frei verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht zuverlässig bestimmt werden (Flack-Parameter:  $x = 0.1(4)$ ).<sup>[300]</sup>

**Tabelle 7.3:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung von **35**.

Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> B F <sub>15</sub> N
Formula weight	655.26
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	$a = 11.057(1)$ Å $b = 13.826(2)$ Å $c = 17.599(3)$ Å
Volume	2690.4(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.618 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1320
Crystal Size	0.35 x 0.25 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	5.07 to 25.03°
Index ranges	-13 ≤ $h$ ≤ 13, -16 ≤ $k$ ≤ 16, -20 ≤ $l$ ≤ 20
Reflections collected	4702
Independent reflections	4089; [ $R(\text{int}) = 0.047$ ]
Completeness to theta = 25.03°	98.7%
Absorption correction	none
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4702 / 0 / 406
Goodness-of-fit on $F^2$	1.076
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0332$ , $wR_2 = 0.0635$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0442$ , $wR_2 = 0.0673$
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.191 barns/Å <sup>3</sup>

### 7.10.2 Röntgenbeugung am Einkristall von **50**

Ein Einkristall wurde durch langsames Eindampfen bei RT aus einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS-97)<sup>[299]</sup> und die Strukturverfeinerung mittels Full-matrix least-squares on  $F^2$ . H-Atome wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert und mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. H(B, N) wurden frei verfeinert.

**Tabelle 7.4:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung von **50**.

Empirical formula	C28 H26 B F10 N, 0.5 x (C6 D6)
Formula weight	619.38
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 10.652(1) \text{ \AA}$ $b = 12.256(1) \text{ \AA}$ $c = 12.595(1) \text{ \AA}$
Volume	1401.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.468 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.131 mm <sup>-1</sup>
F(000)	634
Crystal Size	0.40 x 0.30 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.14 to 25.03°
Index ranges	-12 ≤ $h$ ≤ 11, -12 ≤ $k$ ≤ 14, -14 ≤ $l$ ≤ 14
Reflections collected	4922
Independent reflections	3845; [ $R(\text{int}) = 0.0273$ ]
Completeness to theta = 25.03°	99.4%
Absorption correction	none
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	4922 / 90 / 409
Goodness-of-fit on $F^2$	1.034
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0439$ , $wR2 = 0.0923$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.0646$ , $wR2 = 0.1009$
Largest diff. peak and hole	0.371 and -0.281 barns/Å <sup>3</sup>



### 7.10.3 Neutronenbeugung am Einkristall von **50**

Einkristalle wurden aus einer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung erhalten. Hierzu wurde eine bei 60 °C gesättigte Lösung von **50** in einem Schlenkrohr unter Argonatmosphäre hergestellt. Nach Hinzufügen eines Impfkristalls wurde langsam auf 35 °C heruntergekühlt, so dass sich nach mehreren Tagen ein großer Einkristall bildete. Schlussendlich wurde auf RT abgekühlt und es wurde ein Einkristall von 2 × 2 × 2 mm Größe erhalten.

Die Röntgenstruktur wurde als Startpunkt für die Verfeinerung mittels Full-matrix least-squares on  $F$  (JANA2000 / JANA2006)<sup>[301]</sup> angenommen. Die H-Atome wurden frei verfeinert und die fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle wurden als starre Körper mit idealer Geometrie behandelt. Alle Atome wurden mit isotropen thermischen Auslenkungsparametern verfeinert. Eine Extinktionskorrektur wurde mit einem isotropen Becker-Coppens-Modell, wie es in JANA2006 implementiert ist, durchgeführt.<sup>[302]</sup>

**Tabelle 7.5:** Daten zur Einkristallstrukturanalyse mittels Neutronenbeugung von **50**.

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> B F <sub>10</sub> N, 0.5 x (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
Formula weight	619.37
Temperature	10.0(1) K
Wavelength	1.03(1) Å
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 10.587(10)$ Å $b = 12.183(10)$ Å $c = 12.520(10)$ Å
Volume	1372.95(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.498 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.071 mm <sup>-1</sup>
F(000)	400
Crystal Size	2 x 2 x 2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	4 to 49°
Index ranges	-14 ≤ $h$ ≤ 0, -19 ≤ $k$ ≤ 12, -12 ≤ $l$ ≤ 12
Reflections collected	9015
Independent reflections	5332 [ $R(\text{int}) = 0.070$ ]
Completeness to theta = 49°	59%
Absorption correction	integration from crystal shape
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F$
Data / restraints / parameters	9015 / 0 / 295
Goodness-of-fit on $F^2$	1.420
Final $R$ indices [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0659$ , $wR2 = 0.0645$
$R$ indices (all data)	$R1 = 0.1315$ , $wR2 = 0.0714$
Largest diff. peak and hole	1.56 and -1.40 barns/Å <sup>3</sup>

## 7.11 DHB-Berechnung von 50 in Lösung

**Tabelle 7.6:** Berechnung des interatomaren H $\cdots$ H-Abstands von **50** in einer CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei 213 K.

X	$r_{H1-X}$ [pm] <sup>[a]</sup>	$R_{H1-X}$ [1/s]	Y	$r_{H8-Y}$ [pm] <sup>[a]</sup>	$R_{H8-Y}$ [1/s]
B1	123.5	15.7047	N8	103.3	1.5143
N8	264.6	0.0054	B1	256.6	0.1952
F19	258.0	0.3153	F19	369.9	0.0363
F25	398.2	0.0233	F29	372.8	0.0346
F29	262.1	0.2869	H7a	237.4	0.7213
H17a	244.3	0.6074	H14a	225.0	0.9952
H14a	269.5	0.3370	H12b	263.7	0.3840
F23	401.2	0.0223	H10a	260.0	0.4180
			H17a	226.6	0.9538
$R_{\text{sum H1-X}}$ [1/s]:		17.3023	$R_{\text{sum H8-Y}}$ [1/s]:		5.2527
$T_1(\text{min})_{H1}$ [s] <sup>[b]</sup> :		0.0448	$T_1(\text{min})_{H8}$ [s] <sup>[b]</sup> :		0.0921
$R_{\text{obs H1}}$ [1/s]:		22.3214	$R_{\text{obs H8}}$ [1/s]:		10.8578
$R_{\text{obs H1}} - R_{\text{sum H1-X}}$ [1/s]:		5.0191	$R_{\text{obs H8}} - R_{\text{sum H8-Y}}$ [1/s]:		5.6050
$r_{H1-H8}$ [pm]:		171.8	$r_{H8-H1}$ [pm]:		168.7
<b><math>r_{H-H}</math> [pm]:</b>	<b>170<sup>[c]</sup></b>				

[a] durch Einkristallneutronenbeugung ermittelt; [b] durch <sup>1</sup>H-T<sub>1</sub>-Relaxationsmessungen in einer CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung bei 213 K ermittelt; [c] Durchschnittswert von  $r_{H1-H8}$  und  $r_{H8-H1}$ .

## 8 Literatur

- [1] F. L. Holmes, T. H. Levere, *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, MIT Press, London, **1999**.
- [2] H. Cavendish, *Phil. Trans. R. Soc.* **1766**, 56, 141.
- [3] A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie, Vol. 1*, Cuchet, Paris, **1789**.
- [4] G. B. Kauffman, *Nature* **1989**, 338, 699.
- [5] J. Hartmann-Schreier, in *Römpp Online*, 3.3 ed., Thieme, Stuttgart, **2008**.
- [6] *Hydrogen Generation Market - by Merchant & Captive Type, Distributed & Centralized Generation, Application & Technology - Trends & Global Forecasts (2011 - 2016)*, MarketsandMarkets, Dallas, TX, **2011**.
- [7] K. K. Pant, R. B. Gupta, in *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage* (Ed.: R. B. Gupta), CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [8] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed., VCH, Weinheim, **1997**.
- [9] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, **2004**.
- [10] S. J. Cooke, in *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Vol. 2*, 11th ed. (Ed.: J. A. Kent), Springer, New York, **2007**.
- [11] P. J. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, 3rd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**.
- [12] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [13] H. Brunner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [14] R. A. Varin, T. Czujko, Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, New York, **2009**.
- [15] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, in *Hydrogen as a Future Energy Carrier* (Eds.: A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [16] K. Heinloth, in *Energy Technologies, Vol. C* (Ed.: K. Heinloth), Springer, Berlin und Heidelberg, **2006**.

- [17] *Budget*, U.S. Department of Energy, URL: <http://www.hydrogen.energy.gov/budget.html> (Stand: 06.01.2010).
- [18] Y.-R. Luo, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. (Ed.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [19] J. W. Tye, M. Y. Darensbourg, M. B. Hall, in *Activation of Small Molecules* (Ed.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [20] S. Sakai, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1140.
- [21] G. B. Kistiakowsky, H. Romeyn, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 65.
- [22] K. Abdur-Rashid, T. P. Fong, B. Greaves, D. G. Gusev, J. G. Hinman, S. E. Landau, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9155.
- [23] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, Academic Press, New York, **1967**.
- [24] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. I*, Springer, Berlin, **2000**.
- [25] S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [26] A. Berkessel, H. Gröger, in *Asymmetric Organocatalysis* (Eds.: A. Berkessel, H. Gröger), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [27] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
- [28] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
- [29] D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304.
- [30] A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638.
- [31] *SciFinder Web Version*, Chemical Abstracts Service, Columbus, URL: <https://scifinder.cas.org> (Stand: 25.07.2012), **2012**.
- [32] S. Mayer, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193.
- [33] B. H. Geierstanger, T. Prasad, C. Griesinger, G. Hartmann, G. Buurman, R. K. Thauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3300.
- [34] C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112.
- [35] A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2247.
- [36] A. P. Scott, B. T. Golding, L. Radom, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1171.

- [37] J. H. Teles, S. Brode, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1345.
- [38] J. Cioslowski, G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 107.
- [39] E. J. Lyon, S. Shima, G. Buurman, S. Chowdhuri, A. Batschauer, K. Steinbach, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **2004**, *271*, 195.
- [40] S. Shima, E. J. Lyon, M. S. Sordel-Klippert, M. Kauss, J. Kahnt, R. K. Thauer, K. Steinbach, X. L. Xie, L. Verdier, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2547.
- [41] E. J. Lyon, S. Shima, R. Boecher, R. K. Thauer, F. W. Grevels, E. Bill, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14239.
- [42] O. Pilak, B. Mamat, S. Vogt, C. H. Hagemeyer, R. K. Thauer, S. Shima, C. Vonrhein, E. Warkentin, U. Ermler, *J. Mol. Biol.* **2006**, *358*, 798.
- [43] S. Vogt, E. J. Lyon, S. Shima, R. K. Thauer, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 97.
- [44] A. Schneider, US 3091649, **1963**.
- [45] C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750.
- [46] M. Siskin, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3641.
- [47] J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4312.
- [48] J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5051.
- [49] J. C. Siria, M. Duran, A. Lledós, J. Bertrán, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7623.
- [50] S. Senger, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7375.
- [51] B. Chan, L. Radom, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 659.
- [52] G. Zhong, B. Chan, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 924.
- [53] A. M. Gadalla, T. Chan, R. G. Anthony, *Int. J. Chem. Kinetics* **1983**, *15*, 759.
- [54] T. Sano, H. Hagiwara, K. Okabe, H. Okado, K. Saito, H. Takaya, *Sekiyu Gakkaishi* **1986**, *29*, 89.
- [55] J. Kanai, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1992**, *133*, 527.
- [56] A. K. Aboul-Gheit, S. M. Aboul-Fotouh, S. M. Abdel-Hamid, N. A. K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal., A* **2006**, *297*, 102.
- [57] S. Senger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2613.
- [58] B. Chan, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9790.
- [59] C. Walling, L. Bollyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2968.
- [60] E. M. Arnett, L. E. Small, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 808.

- [61] A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693.
- [62] B. Chan, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2443.
- [63] R. Köster, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 383.
- [64] R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *644*, 1.
- [65] E. J. Dewitt, F. L. Ramp, L. E. Trapasso, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4672.
- [66] F. L. Ramp, E. J. DeWitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4368.
- [67] R. Köster, W. Schüßler, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 677.
- [68] M. Yalpani, T. Lunow, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 687.
- [69] M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 719.
- [70] M. W. Haenel, J. Narangerel, U.-B. Richter, A. Ruffinska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1061.
- [71] R. Roesler, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 218.
- [72] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [73] G. J. Kubas, *Science* **2006**, *314*, 1096.
- [74] Y. Guo, S. H. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212.
- [75] A. J. Mountford, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, *Chem. Commun.* **2003**, 2148.
- [76] G. Wittig, H. G. Reppe, T. Eicher, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *643*, 47.
- [77] W. Tochtermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 351.
- [78] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. R. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407.
- [79] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535.
- [80] A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 38.
- [81] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129.
- [82] M. Hill, C. Herrmann, P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, G. Erker, in *Activating Unreactive Substrates: The Role of Secondary Interactions* (Eds.: C. Bolm, F. E. Hahn), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [83] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46.
- [84] C. M. Mömning, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280.
- [85] Y. Guo, S. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2501.

- [86] A. Stirling, A. Hamza, T. A. Rokob, I. Pápai, *Chem. Commun.* **2008**, 3148.
- [87] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968.
- [88] M. Ullrich, K. S.-H. Seto, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 2335.
- [89] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396.
- [90] M. A. Dureen, G. C. Welch, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9910.
- [91] M. A. Dureen, A. Lough, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303.
- [92] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918.
- [93] C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.
- [94] A. G. Massey, F. G. A. Stone, A. J. Park, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212.
- [95] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245.
- [96] R. D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3933.
- [97] J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.* **1965**, *B 20*, 5.
- [98] T. Chivers, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *115*, 1.
- [99] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [100] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52.
- [101] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701.
- [102] T. J. Tague, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4970.
- [103] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 825.
- [104] P. R. Schreiner, H. F. Schaefer, P. V. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7625.
- [105] B. S. Jursic, *J. Mol. Struct.* **1999**, *492*, 97.
- [106] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5488.
- [107] Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12227.
- [108] C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9604.



- [109] F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 201.
- [110] A. Moroz, R. L. Sweany, S. L. Whittenburg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1352.
- [111] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
- [112] A. Hamza, A. Stirling, T. A. Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 2416.
- [113] P. Spies, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 333.
- [114] P. Spies, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 779.
- [115] H. W. Kim, Y. M. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13348.
- [116] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402.
- [117] G. T. de Jong, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1170.
- [118] S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476.
- [119] V. Sumerin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] S. J. Geier, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10466.
- [121] T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367.
- [122] H. D. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- [123] D. P. Huber, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, G. Erker, S. Tanino, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Organometallics* **2008**, *27*, 5279.
- [124] A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118.
- [125] K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454.
- [126] K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2009**, *28*, 5148.
- [127] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632.
- [128] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 336.
- [129] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072.

- [130] P. Spies, G. Kehr, K. Bergander, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2009**, 1534.
- [131] K. V. Axenov, C. M. Mömning, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14069.
- [132] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236.
- [133] S. Schwendemann, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1842.
- [134] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Commun.* **2009**, 5518.
- [135] C. Jiang, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2009**, *28*, 5233.
- [136] G. Erös, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559.
- [137] M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788.
- [138] D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428.
- [139] D. Holschumacher, C. Taouss, T. Bannenberg, C. G. Hrib, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2009**, *35*, 6927.
- [140] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433.
- [141] Y. Wang, J. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2567.
- [142] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600.
- [143] G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232.
- [144] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171.
- [145] Y. Jung, M. Brynda, P. P. Power, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7185.
- [146] J. Li, C. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18622.
- [147] Y. Peng, M. Brynda, B. D. Ellis, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2008**, 6042.
- [148] L. Zhao, F. Huang, G. Lu, Z.-X. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8856.
- [149] Y. Peng, B. D. Ellis, X. P. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268.

- [150] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272.
- [151] A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636.
- [152] Z. L. Xiao, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 642.
- [153] H.-J. Himmel, L. Manceron, A. J. Downs, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448.
- [154] H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639.
- [155] H.-J. Himmel, J. Vollet, *Organometallics* **2002**, *21*, 5972.
- [156] Z. L. Zhu, X. P. Wang, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, E. Rivard, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2031.
- [157] S. Ito, J. Miura, N. Morita, M. Yoshifuji, A. J. Arduengo, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8063.
- [158] S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069.
- [159] F. Spindler, H.-U. Blaser, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vol. I* (Eds.: J. G. de Vries, C. G. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 1193.
- [160] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
- [161] M. L. Clarke, G. J. Roff, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vol. I* (Eds.: J. G. de Vries, C. G. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 413.
- [162] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- [163] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9136.
- [164] D. J. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130.
- [165] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [166] S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4884.
- [167] T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4088.
- [168] D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475.

- [169] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029.
- [170] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543.
- [171] S. Schwendemann, T. A. Tumay, K. V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2010**, *29*, 1067.
- [172] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [173] J. J. McCarthy, *Science* **2009**, *326*, 1646.
- [174] A. V. d. Rosa, *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, Elsevier, San Diego, **2005**.
- [175] A. Bandi, W. Bogenrieder, W. Braitsch, C. Clauser, Y. Dafu, M. N. Fisch, G. Gökler, A. Goetzberger, H. Haas, D. Hein, K. Heinloth, V. Huckemann, J. Karl, H. J. Laue, A. Neumann, E. Pürer, S. Richter, F. Rosillo-Calle, W. Shuqing, W.-O. Song, M. Specht, T. Strobl, W. v. Walsum, H. J. Wagner, U. Wagner, T. Ziqin, F. Zunic, *Group VIII: Advanced Materials and Technologies, Vol. 3: Energy Technologies, Subvolume C: Renewable Energy*, Springer, Berlin, **2006**.
- [176] A. Züttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [177] R. B. Gupta, *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [178] *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, U.S. Department of Energy, URL: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf) (Stand: 06.01.2010), **2009**.
- [179] *Hydrogen and Fuel Cells Program Plan*, U.S. Department of Energy, URL: [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program\\_plan2011.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program_plan2011.pdf) (Stand: 01.07.2012), **2011**.
- [180] S. Satyapal, G. J. Thomas, in *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage* (Ed.: R. B. Gupta), CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [181] S. K. Singh, A. K. Singh, K. Aranishi, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19638.

- [182] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, 333, 1733.
- [183] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6608.
- [184] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 279.
- [185] J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 73.
- [186] C. F. Lane, *Ammonia-Borane and Related N-B-H Compounds and Materials: Safety Aspects, Properties and Applications*, URL: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/nbh\\_h2\\_storage\\_survey.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/nbh_h2_storage_survey.pdf) (Stand 06.10.2010), **2006**.
- [187] J. Zhang, Y. Zhao, D. L. Akins, J. W. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 10407.
- [188] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812.
- [189] C. S. Nathan, C. G. John, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, DOI: 10.1002/ejic.200900932.
- [190] A. D. Sutton, B. L. Davis, K. X. Bhattacharyya, B. D. Ellis, J. C. Gordon, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 148.
- [191] A. Staubitz, M. Besora, J. N. Harvey, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5910.
- [192] Mündliche Kommunikation von Joachim Dengler, **2012**.
- [193] F. Schulz, Diplomarbeit, Universität Ulm (Ulm), **2004**.
- [194] A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, 27, 371.
- [195] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623.
- [196] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [197] W. E. Piers, G. J. Irvine, V. C. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2131.
- [198] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391.
- [199] W. E. Piers, *Adv. Organomet Chem.* **2005**, 52, 1.
- [200] P. A. Chase, L. D. Henderson, W. E. Piers, M. Parvez, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Organometallics* **2006**, 25, 349.
- [201] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 2098.
- [202] W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 345.

- [203] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
- [204] A. J. Mountford, S. J. Lancaster, S. J. Coles, P. N. Horton, D. L. Hughes, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5921.
- [205] F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi, L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 170.
- [206] G. C. Welch, T. Höltrichter-Rössmann, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1904.
- [207] G. C. Welch, R. Prieto, M. A. Dureen, A. J. Lough, O. A. Labeodan, T. Höltrichter-Rössmann, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1559.
- [208] T. Sudo, N. Asao, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2494.
- [209] V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J. X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179.
- [210] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887.
- [211] V. Gevorgyan, J. X. Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919.
- [212] J. M. Blackwell, E. R. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921.
- [213] R. Roesler, B. J. N. Har, W. E. Piers, *Organometallics* **2002**, *21*, 4300.
- [214] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247.
- [215] M. Rubin, T. Schwier, N. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936.
- [216] S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* **2005**, *3*, 243.
- [217] P. Bach, A. Albright, K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1961.
- [218] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [219] S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997.
- [220] X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375.
- [221] J. B. Lambert, B. Kuhlmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 931.
- [222] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3328.
- [223] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001.

- [224] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5030.
- [225] A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424.
- [226] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557.
- [227] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Chichester, **1999**.
- [228] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4331.
- [229] E. W. Randall, C. A. Mitsopoulou, in *Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups* (Ed.: Z. Rappoport), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, pp. 295.
- [230] T. E. Cole, in *11B NMR Chemical Shifts*, <http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>, **2010**.
- [231] F. Schulz, V. Sumerin, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1920.
- [232] S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, New York, **1989**.
- [233] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [234] J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 695.
- [235] P. A. Chase, P. E. Romero, W. E. Piers, M. Parvez, B. O. Patrick, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2098.
- [236] S. J. Lancaster, A. J. Mountford, D. L. Hughes, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 193.
- [237] B. K. Hunter, L. W. Reeves, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1399.
- [238] G. K. S. Prakash, C. Bae, Q. J. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7646.
- [239] B. A. Suvorov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1401.
- [240] S. Tannenbaum, S. Kaye, G. F. Lewenz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3753.
- [241] F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, S. Guidotti, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1683.

- [242] C. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, *Organometallics* **2011**, *30*, 2117.
- [243] I. Fleming, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 83.
- [244] J. R. Hwu, J. M. Wetzel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3946.
- [245] J. R. Hwu, N. L. Wang, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1599.
- [246] J. R. Hwu, K. P. Khoudary, S.-C. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, C13.
- [247] L. I. Belen'kii, N. D. Chuvylkin, A. I. Serykh, I. A. Suslov, *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 1337.
- [248] V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117.
- [249] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskelä, P. Pyykkö, T. Repo, B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2654.
- [250] V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093.
- [251] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492.
- [252] A. M. Chapman, M. F. Haddow, J. P. H. Orton, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6184.
- [253] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647.
- [254] P. Pyykkö, C. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 149.
- [255] H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 633.
- [256] J. D. Dunitz, R. Taylor, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 89.
- [257] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3363.
- [258] P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348.
- [259] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337.
- [260] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [261] F. Schulz, V. Sumerin, S. Heikkinen, B. Pedersen, C. Wang, M. Atsumi, M. Leskelä, T. Repo, P. Pyykkö, W. Petry, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20245.
- [262] T. B. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875.



- [263] J. B. Yang, J. Lamsal, Q. Cai, W. J. James, W. B. Yelon, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 091916.
- [264] N. J. Hess, G. K. Schenter, M. R. Hartman, L. L. Daemen, T. Proffen, S. M. Kathmann, C. J. Mundy, M. Hartl, D. J. Heldebrant, A. C. Stowe, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5723.
- [265] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys.* **2007**, *337*, 68.
- [266] E. Peris, J. C. Lee, J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.
- [267] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [268] H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [269] J. P. Kintzinger, M. Lehn, *Mol. Phys.* **1968**, *14*, 133.
- [270] C. M. Shepperd, T. Schaefer, B. W. Goodwin, J. t'Raa, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3158.
- [271] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126.
- [272] P. J. Desrosiers, L. H. Cai, Z. R. Lin, R. Richards, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4173.
- [273] D. G. Gusev, D. Nietlispach, A. B. Vymenits, V. I. Bakhmutov, H. Berke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3270.
- [274] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [275] T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, *Curr. Org. Chem.* **2001**, *5*, 289.
- [276] H.-H. Limbach, M. Pietrzak, S. Sharif, P. M. Tolstoy, I. G. Shenderovich, S. N. Smirnov, N. S. Golubev, G. S. Denisov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5195.
- [277] S. Sharif, G. S. Denisov, M. D. Toney, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3375.
- [278] Natalia V. Belkova, Alexei V. Ionidis, Lina M. Epstein, Elena S. Shubina, S. Gründemann, Nikolai S. Golubev, H.-H. Limbach, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1753.
- [279] H.-H. Limbach, S. Ulrich, S. Gründemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, G. J. Kubas, J. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7929.
- [280] A. Kohen, H.-H. Limbach, *Isotope Effects in Chemistry and Biology*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, **2006**.

- [281] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**.
- [282] S. Gao, W. Wu, Y. Mo, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8108.
- [283] D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 5047.
- [284] D. Hadži, S. Bratos, in *The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments* (Eds.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland Publishing Co., Amsterdam, **1976**.
- [285] E. T. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1887.
- [286] A. Karkamkar, S. M. Kathmann, G. K. Schenter, D. J. Heldebrant, N. Hess, M. Gutowski, T. Autrey, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4356.
- [287] M. Bowden, D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, T. Proffen, G. K. Schenter, T. Autrey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8564.
- [288] B. Pedersen, F. Frey, W. Scherer, *Neutron News* **2007**, *18*, 20.
- [289] C. J. Smith, M. W. S. Tsang, A. B. Holmes, R. L. Danheiser, J. W. Tester, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3767.
- [290] G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 127.
- [291] K. Moonen, C. V. Stevens, *Synthesis* **2005**, 3603.
- [292] S. F. Zhu, J. B. Xie, Y. Z. Zhang, S. Li, Q. L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12886.
- [293] G. R. Lenz, C. Costanza, R. A. Lessor, E. F. Ezell, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1753.
- [294] J. S. M. Samec, A. H. Éll, J. B. Åberg, T. Privalov, L. Eriksson, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14293.
- [295] J. K. Funk, H. Yennawar, A. Sen, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1687.
- [296] Z. B. Ding, S. J. Xia, X. J. Ji, H. Y. Yang, F. G. Tao, Q. R. Wang, *Synthesis* **2002**, 349.
- [297] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298.
- [298] Aldrich/ACD library of FT-NMR Spectra, pro Version Academic, Version 5.0.
- [299] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [300] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876.
- [301] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *JANA2000*, Structure Determination Programs: Prague, **2000**.

[302] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1974**, A30, 129.

## Publikationsliste

- I. *Facile Heterolytic H<sub>2</sub> Activation by Amines and B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>*: Victor Sumerin, Felix Schulz, Martin Nieger, Markku Leskelä, Timo Repo, Bernhard Rieger *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6001-6003; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6090-6092.
- II. *Molecular Tweezers for Hydrogen: Synthesis, Characterization and Reactivity*: Victor Sumerin, Felix Schulz, Michiko Atsumi, Cong Wang, Martin Nieger, Markku Leskelä, Timo Repo, Pekka Pyykkö, Bernhard Rieger *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14117-14119.
- III. *Experimental and theoretical treatment of hydrogen splitting and storage in boron-nitrogen systems*: Victor Sumerin, Felix Schulz, Martin Nieger, Michiko Atsumi, Cong Wang, Markku Leskelä, Pekka Pyykkö, Timo Repo, Bernhard Rieger *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2654-2660.
- IV. *Frustrated Lewis pairs: reactivities of TMS protected amines and phosphines in the presence of B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>*: Felix Schulz, Victor Sumerin, Markku Leskelä, Timo Repo, Bernhard Rieger *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1920-1922.
- V. *Molecular Hydrogen Tweezers: Structure and Mechanisms by Neutron Diffraction, NMR, and Deuterium Labeling Studies in Solid and Solution*: Felix Schulz, Victor Sumerin, Sami Heikkinen, Björn Pedersen, Cong Wang, Michiko Atsumi, Markku Leskelä, Timo Repo, Pekka Pyykkö, Winfried Petry, Bernhard Rieger *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20245-20257.
- VI. *Amine-Borane Mediated Metal-Free Hydrogen Activation and Catalytic Hydrogenation*: Victor Sumerin, Konstantin Chernichenko, Felix Schulz, Markku Leskelä, Bernhard Rieger, Timo Repo in *Top. Curr. Chem., Vol. 332, Frustrated Lewis Pairs I* (Eds.: Gerhard Erker, Douglas W. Stephan), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.

## Author's Contribution

Most parts of the scientific results presented in papers I-VI originated in joint collaborative work done by Felix Schulz and Victor Sumerin during several research visits at the Technische Universität München and the University of Helsinki. This research project was jointly coordinated by Felix Schulz and Victor Sumerin, supervised by Prof. Bernhard Rieger, Prof. Timo Repo and Prof. Markku Leskelä and funded by the DAAD (D/05/51658) and the Academy of Finland (123248, 139550).

In the communication I, most experimental and analytical work was carried out jointly by Felix Schulz and Victor Sumerin during exchange visits. Victor Sumerin drafted the manuscript and designed the cover picture whereas Felix Schulz edited and translated it for the German issue of *Angewandte Chemie*.

In the communication II, most of the experimental and analytical work was carried out by Victor Sumerin. Felix Schulz helped a lot with the experimental and analytical work. Cong Wang and Michiko Atsumi carried out the theoretical studies. Victor Sumerin drafted the manuscript whereas Felix Schulz edited it.

In the review article III, Victor Sumerin carried out most of the experimental and analytical work that is presented in the experimental section. Victor Sumerin drafted the manuscript and Felix Schulz edited it.

In the communication IV, the experimental and analytical work was carried out jointly by Felix Schulz and Victor Sumerin during exchange visits. Felix Schulz drafted the manuscript and Victor Sumerin edited it.

In the full article V, most of the experimental and analytical work was carried out by Felix Schulz. Victor Sumerin helped a lot with the experimental and analytical work. Björn Pedersen performed the neutron diffraction measurement including data analysis

and refinement. Prof. Winfried Petry supervised the neutron diffraction related work. Cong Wang and Michiko Atsumi carried out the theoretical studies. Felix Schulz drafted the manuscript and Victor Sumerin edited it.

In the review article VI, Victor Sumerin drafted the manuscript, Konstantin Chernichenko and Felix Schulz edited it.

In the articles I-III, Martin Nieger performed the X-ray crystal structure analysis.

Sami Heikkinen performed most of the  $^{11}\text{B}$  NMR (articles I – IV) and all 2D NOESY, 1D NOE NMR experiments and the  $T_1$  curve fitting (article V). In addition, he drafted the related part of the full article V.

The theoretical studies (articles II, III and V) were supervised by Prof. Pekka Pyykkö.

Prof. Bernhard Rieger, Prof. Timo Repo and Prof. Markku Leskelä supervised the research project. The complete manuscripts were read and approved by all authors prior to their publication.



