



Intermolekulare Wechselwirkungen in frustrierten LEWIS Paaren

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

An der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegte

Dissertation

von

Benedikt Sieland, M.Sc.

aus Bad Pyrmont

Es ist keine Schande um Unterstützung zu bitten.
Vielmehr zeugt es von Stärke, sich einzugestehen, dass man Hilfe braucht.

Meiner Familie und meinen Freunden

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 15.05.2018 bis 29.02.2024 im Department Chemie an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies angefertigt.

Die Arbeit wurde durch das Schwerpunktprojekt SPP 1807 „*Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry*“ der deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) gefördert. Ich danke der DFG für den wissenschaftlichen Austausch und die finanzielle Unterstützung.

1. Gutachter: Prof. Dr. Jan Paradies
2. Gutachter Prof. Dr. Dirk Kuckling

Eingereicht am: 29.02.2024

Tag der Disputation: 08.04.2024

Danksagung

Diese Seite ist wohl die wichtigste Seite dieser Arbeit, denn ohne diese Personen, namentlich genannt oder nicht, hätte ich diese Arbeit nicht geschafft. Ich hoffe meine Dankbarkeit für diese außergewöhnlichen Menschen adäquat ausdrücken zu können.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jan Paradies für das faszinierende und herausfordernde Thema, das Vertrauen in mich, die vielen fachlichen Gespräche und Ratschläge, sowie für das Verständnis auch in schwierigen Zeiten. Deine offene und nette Art sorgt für ein hervorragendes Arbeitsklima.

Prof. Dr. Dirk Kuckling danke ich für die fachliche und persönliche Begleitung meiner akademischen Laufbahn vom Bachelor bis hin zur Dissertation und die Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Für unzählige NMR-Messungen, Beratung und Hilfe zu gefühlt jeder Tageszeit danke ich Hans Egold und Karin Stolte. Herrn Hans Egold möchte ich ebenfalls dafür danken, dass er die Aufgabe des Drittprüfers übernimmt. Roland Schoch, Constantin Daniliuc und Stephan Hohloch danke ich für die Röntgenstrukturanalysen. Dr. Adam Neuba, Christiane Gloger und Mariola Zukowski danke ich für das Messen der Massenspektren.

Peng Hou, Sebastian Peschtrich, Aoras Kadhime, Priksha Rana, Zoleykha Pirhadi Tavandashti, Arne Stepen, Axel Hoppe, Laura Köring, Nikolai Sitte, Garrit Wicker und Rundong Zhou danke ich für die Zeit im Labor, die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge und die Unternehmungen auch außerhalb der Arbeitszeit. Jakob Steube und Benjamin Fanselow danke ich ebenfalls für die gelungenen Ablenkungen und euer offenes Ohr außerhalb der Organik. Es war mir eine Freude mit euch diese Zeit zu verbringen.

Es liegt mir am Herzen meiner Familie besonders zu danken. Meine Mutter Angelika, meinen Brüdern Alexander und Fabian, sowie meiner Großmutter Erika, ich danke euch, dass ihr immer an meiner Seite gewesen seid, mir gut zugesprochen habt und geduldig gewesen seid. Als letzten Teil meiner Familie möchte ich Carla danken, für die Unterstützung durch diese teilweise sehr schwere Zeit, dass du immer an meiner Seite standest.

Diese Arbeit widme ich euch, denn ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Der Nutzen von frustrierten LEWIS Paaren.....	1
1.2.	Motivation und wissenschaftlicher Ansatz.....	2
2.	Aktueller Forschungsstand	5
2.1.	LONDON-Wechselwirkung.....	5
2.2.	Frustrierte LEWIS Paare	10
2.2.1.	Entdeckung der Frustrierten LEWIS Paare	10
2.2.2.	FLP katalysierte Hydrierungen.....	11
2.2.3.	Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung.....	12
2.2.3.1.	Encounter Complex.....	13
2.2.3.2.	Übergangszustand und Spaltung des H ₂ -Moleküls	16
2.2.3.3.	Übertragung des aktivierten H ₂ auf ein Substrat	18
2.3.	FLP-katalysierte Hydroborierung.....	20
2.4.	Verwendung borylierter Amine.....	25
2.5.	Von Radikalen in FLP zu gemischtvalenten Verbindungen	28
2.5.1.	Frustrierte radikalische Paare.....	28
2.5.2.	Gemischtvalente Verbindungen	31
3.	Publikationen.....	35
3.1.	<i>Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs</i>	36
3.2.	<i>Frustrated LEWIS Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenum Catalysis</i>	95
3.3.	<i>Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids</i>	171
4.	Allgemeine Diskussion und Ausblick	187
4.1.	Zusammenfassung.....	187
4.2.	Ausblick	189
5.	Anhang	191
5.1.	Abstract/ Kurzfassung der Dissertation	191

5.2.	Wissenschaftlicher Werdegang	192
5.3.	Wissenschaftliche Beiträge.....	193
5.3.1.	Liste der Publikationen	193
5.3.2.	Posterbeiträge	193
5.3.3.	Vorträge	194
5.4.	Erklärungen	195
5.5.	Abkürzungsverzeichnis	196
5.6.	Literaturverzeichnis	198

1. Einleitung

1.1. Der Nutzen von frustrierten LEWIS Paaren

Von Kraftstoffen für Fahrzeuge und Polymeren als Verpackungsmaterial, über Pharmazeutika für die Behandlung von Krankheiten, bis hin zu Düngemitteln für die Agrarwirtschaft, fast alle essenziellen Bestandteile der modernen Zivilisation lassen sich auf synthetische Materialien zurückführen. Für die Herstellung dieser Produkte werden häufig Katalysatoren gebraucht, welche die benötigte Energie der ablaufenden chemischen Reaktionen herabsenken. Dadurch können Substanzen bei niedrigeren Temperaturen und Drücken umgesetzt und somit Ressourcen gespart werden. Für großtechnische Verfahren werden hauptsächlich hocheffiziente Übergangsmetall-Katalysatoren verwendet. Ein Beispiel ist Eisen, welches im HABER-BOSCH-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak eingesetzt wird. Dieses gehört zu den wichtigsten Syntheseverfahren der Gegenwart, weil so die wichtigste Vorstufe für Düngemittel produziert wird und somit essenziell für den Agrarsektor ist.^[1] Ein weiteres Beispiel ist die steigende Verwendung von Palladium als Katalysator in der chemischen Industrie oder in Automobilen.^[2] Folglich ist die Kontamination in der Umwelt gestiegen und die Folgen sind nicht absehbar. Nicht alle Übergangsmetalle sind direkt giftig, sondern auch häufig in biologischen Prozessen involviert. Als bekanntestes Beispiel dient etwa Eisen im Hämoglobin oder Cytochrom P450, dennoch kann eine übermäßige Exposition zu Vergiftungen führen.^[3] Deswegen reguliert die europäische Arzneimittel-Agentur unter anderem die maximale Menge elementarer Verunreinigungen von Metallen in Medikamenten.^[4] Im Hinblick auf Umweltschutz und in der Entwicklung von Pharmazeutika sind metallfreie Organokatalysatoren eine vielversprechende Lösung dieser Problematik. Ein Beispiel dafür bilden sogenannte frustrierte LEWIS Paare (FLP), welche sich durch die Verwendung als metall-freie Katalysatoren für verschiedenste Reaktionen auszeichnen.

Unmittelbar nach ihrer Entdeckung durch STEPHAN *et al.* im Jahr 2006 stieg das Interesse an dieser besonderen Substanzklasse an. Mit ihrem System konnten sie als erste die metallfreie, reversible H₂-Aktivierung nachweisen. Wenig später zeigten sie die katalytische Hydrierung von ungesättigten Substraten mit FLP.^[5-7] Die weltweite Nachfrage nach Produkten aus der katalytischen Hydrierung ist groß. Für das durch Hydrierung von Stickstoff hergestellte Ammoniak, war die weltweite Nachfrage im Jahr 2000 bereits 28,6 Millionen Tonnen, bis 2018 stieg der Wert auf 38,2 Millionen Tonnen mit weiterhin steigender Tendenz, aufgrund von steigenden Bevölkerungszahlen.^[8] Aus diesem Grund ist eine ökologische und dennoch ökonomische Entwicklung von metallfreien Katalysatoren für die Hydrierung ein grundlegender Punkt für eine bessere Zukunft.

1. Einleitung

1.2. Motivation und wissenschaftlicher Ansatz

Die Arbeit lässt sich in drei Teile gliedern. Im ersten Teil geht es um den Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung. Damit chemische Reaktionen und Prozesse optimiert werden können, ist das Verständnis der grundlegenden Vorgänge von entscheidender Bedeutung. Allerdings konnte der Mechanismus der metallfrei-katalysierten Hydrierung durch FLP leider nicht vollständig aufgeklärt werden.^[9,10] Dennoch zeigt das breite Anwendungsspektrum von FLP katalysierten Reaktionen wie den Hydrierungsreaktionen, dass eine Untersuchung des dynamischen und kinetischen Verhaltens bedeutend für die Weiterentwicklung und Optimierung von Reaktionen ist.^[11] Die Grundlage der FLP-Aktivierung von kleinen unpolaren Molekülen wie Wasserstoff oder Stickstoff ist die Annäherung einer LEWIS Base (LEWIS *base*, LB) und Säure (LEWIS *acid*, LA) unter Bildung eines Begegnungskomplexes (*encounter complex*, EC). Bisher war der Nachweis dieses EC wegen seiner fluktuierenden Struktur, schwache Wechselwirkungen und daraus resultierenden niedrigen Konzentration herausfordernd.^[12]

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war die Stabilisierung des Assoziationsproduktes von FLP und damit eines möglichen EC in Lösung durch LONDON Dispersionswechselwirkungen (LONDON *dispersion force*, LDF). Um andere Wechselwirkungen zu verhindern, wurden FLP mit möglichst wenigen Heteroatomen in den Substituenten eingesetzt. Dafür wurden isostrukturelle triarylierte Amine, Borane und Phosphane gewählt. Durch Substitution aller meta-Positionen mit Dispersionsenergiedonoren, in diesem Fall Methyl-, *Iso*-propyl- und *tert*-Butylgruppen, wurde der Einfluss auf die Basizität und Nukleophilie der LB und der Einfluss auf die Elektronenaffinität der LA geringgehalten. Auf Grundlage dieses Ansatzes konnte der EC durch LDF stabilisiert und durch Magnetresonanz-spektroskopie messbar und somit die LDF quantifiziert werden.

Neben den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des FLP, ist ebenfalls eine direkte Interaktion mit dem Substrat möglich. Die FLP-katalysierte Hydrierung konnte neben Iminen an einer Vielzahl von weiteren Substraten durchgeführt werden. Jedoch war die Inhibierung des FLP-Katalysators durch Nitrile schon bei STEPHAN *et al.* Problem. Die Koordination von Nitrilen an die LEWIS Säure machte die Verwendung gängiger FLP mit starken LEWIS Säuren als Katalysator unmöglich.^[13] So gelang CRUDDEN *et al.* die LEWIS-Addukt-katalysierte Hydroborierung von Iminen und von Benzonitril, jedoch lief die Reaktion statt bei Raumtemperatur erst bei Temperaturen über 100 °C ab.^[14] Eine mögliche Erklärung für die Notwendigkeit einer erhöhten Temperatur ist die Bildung eines Addukts zwischen Substrat und Säure. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden aus diesem Grund schwächere LEWIS-Säuren verwendet, um mögliche Wechselwirkungen zu unterdrücken und mit dem resultierenden frustrierten LEWIS Paar Nitrile bei milden Bedingungen zu Aminoboranen zu hydroborieren. Idealerweise kann so eine weitere Umsetzung des Produktes oder sogar eine Ein-Topf-Reaktion durchgeführt werden.

Triarylierte Amine, wie sie im ersten Teil der Arbeit untersucht wurden, sowie triarylierte Borane sind dafür bekannt, frustrierte Radikalpaare zu bilden.^[15] Analog zu den ersten beiden Teilen der Arbeit stand hier das Unterdrücken eines klassischen LEWIS-Addukts, also die Bildung einer kovalenten Bindung, im Vordergrund. Radikalkationen von Triphenylamin dimerisieren irreversibel und gezielt in *para*-Position.^[16] Diese Dimere und ihre Analoga können mittels eines Ein-Elektronen-Transfers (SET) zu stabilen Monoradikalen, welche eine gemischtvalente Verbindung darstellen, oxidiert werden.^[17] Diese gemischtvalenten Verbindungen, wie 1,3-Bisdiphenyl-2-phenylallylradikal (BDPA), gelten als vielversprechende Moleküle für einen Polarisationstransfer in isolierenden Feststoffen im Hochfeld-Festphasen-NMR.^[18] Im dritten Teil der Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit der theoretischen Chemie, mit der Leiterin des Projekts SVETLANA PYLAEVA, planare, gemischtvalente Verbindungen durch theoretische Betrachtung auf ihr Vermögen als Polarisationsmittel für die dynamische Kernpolarisation im hohen Feld im Festphasen-NMR untersucht. Anschließend wurden potentielle Moleküle synthetisiert und in realen Messungen ihr Vermögen als Polarisationsmittel untersucht.

1. Einleitung

2. Aktueller Forschungsstand

2.1. LONDON-Wechselwirkung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Anziehung von LEWIS-Säuren und -Basen durch LONDON-Dispersionswechselwirkungen (*LONDON dispersion forces* LDF) behandelt. Dafür ist wichtig zu wissen:

Was sind LONDON-Wechselwirkungen und wie stark sind sie?

Generell gelten die LDF als die schwächsten bisher bekannten Wechselwirkungen. Für einen Vergleich sind in Abbildung 1 intermolekulare kovalente und nicht-kovalente Wechselwirkungen gezeigt.^[19–22] Zu den kovalenten Wechselwirkungen gehören dabei die Gitterenergie, dem energetischen Unterschied freier Ionen zu denen im Kristallgitter, sowie Einfachbindungen (Abbildung 1, links).

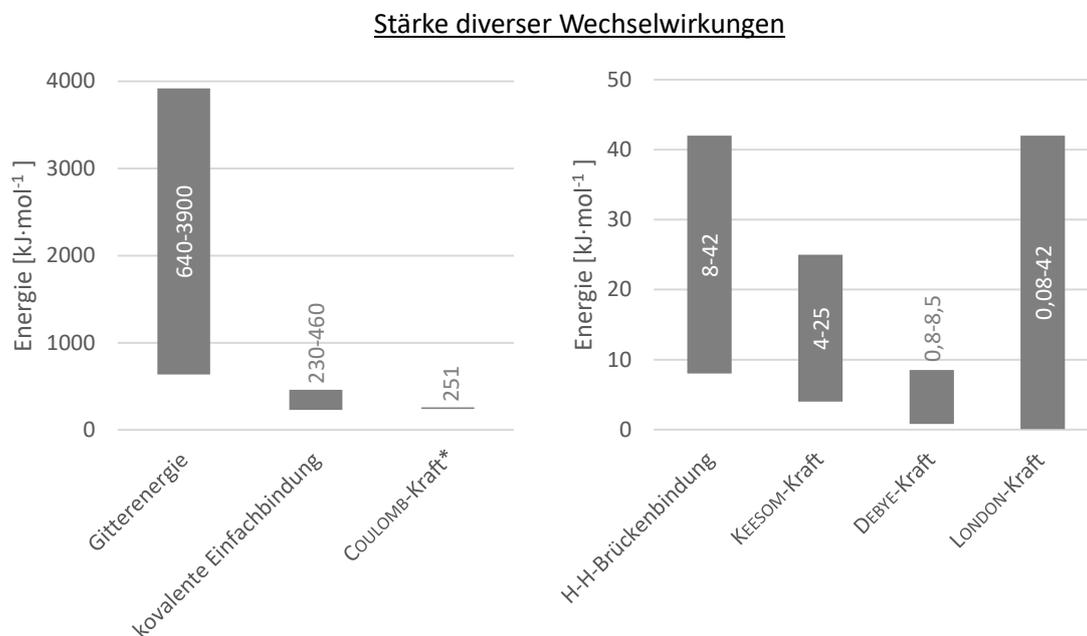


Abbildung 1: Klassische Energiebereiche von Wechselwirkungen als Beträge.^[19,20] *Die COULOMB-Kraft wurde für zwei Punktladungen mit einem Abstand von 5 Å berechnet.^[21]

Bei den nicht-kovalenten Wechselwirkungen kann zwischen ionischen und neutralen Wechselwirkungen unterschieden werden. Erstere, die ionischen COULOMB-Kräften, bilden die stärkeren Kräfte davon (Abbildung 1, links). Hierbei ziehen sich zwei Teilchen unterschiedlicher Ladung elektrostatisch an, während gleiche sich abstoßen. Dabei gilt, dass die Kraft (F) reziprok proportional zum quadratischen Abstand (r) ist ($F \sim 1/r^2$).^[19] Infolge der Abstandsabhängigkeit wurde als Beispiel die COULOMB-Kraft einer positiven und negativen Punktladung in einem Abstand von 5 Å mit 251 kJ·mol⁻¹ angegeben (Abbildung 1, links).^[21]

Nähern sich zwei ungeladene Teilchen an, wie z.B. zwei Atome, so wirken erheblich schwächere nicht-kovalente intermolekulare Wechselwirkungen (Abbildung 1, rechts). Dabei gilt, dass die anziehende Kraft umgekehrt proportional zu r^6 ist ($F \sim 1/r^6$). Nähern sich die Atome weiter an, kommt es irgendwann zu einer

2. Aktueller Forschungsstand

Abstoßung der Elektronen, der PAULI-Repulsion, mit einer reziproken Abhängigkeit von r^{12} ($F \sim 1/r^{12}$). Je näher sich die Teilchen kommen, desto stärker wird die Abstoßung. Aus dem Zusammenspiel der Anziehung und Abstoßung der Teilchen ergibt sich das LENNARD-JONES-Potential (Abbildung 2).^[19]

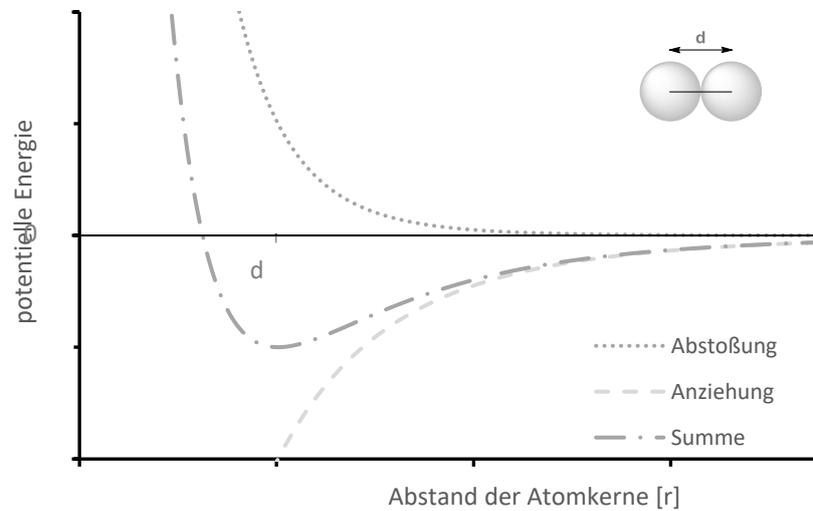


Abbildung 2: LENNARD-JONES-Potential für dem Abstand r zweier Atome/Teilchen ohne kovalente Bindung.^[19]

Die Anziehung resultiert aus den VAN DER WAALS-Wechselwirkungen (vdW) und Wasserstoff-Brückenbindungen. Letztere beschreiben die Interaktion eines kovalent gebundenen, partial positiven Wasserstoffatoms mit einem freien Elektronenpaar eines nicht direkt am Wasserstoff gebundenen Atoms.^[20] Diese Wechselwirkungen können sowohl intra-, als auch intermolekular auftreten, zum Beispiel in Alkoholen und Wasser. In Wasser selbst betragen diese Kräfte $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[19]

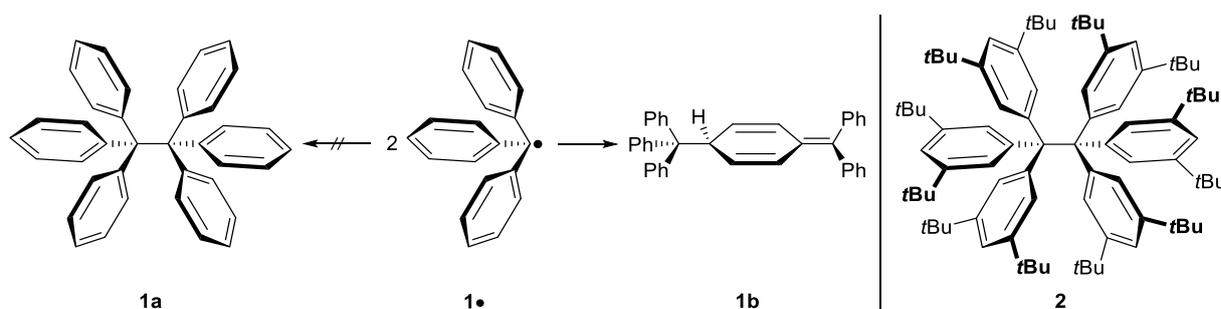
Die vdW setzen sich aus drei attraktiven Wechselwirkungen zusammen: KEESOM-, DEBYE- und LONDON-Wechselwirkungen. Alle drei basieren auf Dipolwechselwirkungen und beruhen daher auf dem COULOMB'schen Gesetz. Für den Fall, dass eine polar kovalente Bindung zweier Atomen eine Elektronegativitätsdifferenz von 0,4 bis 1,7 (nach MULLIKEN) hat und die Dipolmomente des Moleküls sich nicht intrinsisch aufheben, besitzt ein Molekül ein permanentes Dipolmoment.^[20] Die Wechselwirkung zweier permanenter Dipole miteinander wird KEESOM-Kraft genannt und tritt mit bis zu $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ als Beispiel in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid, auf.

Die schwächsten inter- und intramolekularen Wechselwirkungen sind die LDF. Durch spontane Fluktuationen der Elektronenhülle von Atomen oder unpolaren Molekülen entsteht eine Inhomogenität der Elektronenhülle und damit ein sehr kurzlebiger induzierter Dipol. Das wohl bekannteste Beispiel für die LDF ist die Zunahme der Siedepunkte der Edelgase mit steigender Ordnungszahl und die Abnahme der Siedepunkte der Alkane gleicher Molmasse mit steigender Verzweigung wie etwa bei n -Pentan Sdp. $36 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2-Methylbutan Sdp. $28 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten.^[20,22,23] Je kleiner das Molekül oder Atom, beziehungsweise seine Orbitale/Elektronenhüllen sind, desto schlechter lassen sie sich polarisieren. Folglich kommt es zu schwächeren Wechselwirkungen.^[20] Dadurch, dass bei jedem Atom ein Dipol induziert werden kann,

können sich die Wirkungen einzelner Atome in großen Molekülen aufsummieren und so andere Wechselwirkungen überragen.

Im letzten Fall, der DEBYE-Kraft, nähert sich ein permanenter Dipol wie Wasser oder Ethanol einem Atom oder Molekül ohne Dipol wie etwa Pentan an. Dort wird so ein Dipolmoment induziert, was in einer attraktiven Wechselwirkung resultiert. Diese Anziehung kann bis zu $8,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen.^[20]

Lange Zeit wurden die LDF wegen des vergleichsweise niedrigen Beitrags der einzelnen Komponenten vernachlässigt.^[24,25] Eine entscheidende Entdeckung für einen größeren Einfluss der LDF gelang SCHREINER *et al.* 2011 mit der Erklärung warum Hexaphenylethan (**1a**) im Gegensatz zu Hexakis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)ethan (**2**), bisher nicht synthetisiert werden konnte (Schema 1).^[26–28] Bei der Synthese, durch die Kombination der Triphenylmethylradikale (**1•**), auch Trityl- oder GOMBERG-Radikal, hindern die *ortho*-Wasserstoffe der Phenylringe sterisch eine Kombination und es wird die chinoide Struktur (**1b**) gebildet. Zwar lässt die voluminösere räumliche Struktur von **2** vermuten, dass die Kombination gleichermaßen sterisch unterbunden wird, jedoch überwiegen die anziehenden LDF der Substituenten signifikant.^[29]



Schema 1: Bisher nicht isoliertes Molekül **1a** und stattdessen isoliertes Chinoid **1b** aus der Dimerisierung des Trityl-Radikals **1•**, sowie das dispersionsstabilisierte Molekül **2**.^[29]

Daraufhin untersuchten SCHREINER *et al.* systematisch die Stabilisierung von Derivaten des Moleküls **1•** durch Substitution aller *meta*-Positionen mit Alkyl- und Phenylresten. Es zeigte sich ein stabilisierender Effekt der Dimerisierung mit steigendem Trend von H, Me, *i*Pr, *t*Bu, Ph, Cy zu Ad, also steigend mit dem sterischen Anspruch der Substituenten. Das Einführen sterisch anspruchsvoller Gruppen in *meta*-Position führte somit neben einer räumlichen Abstoßung auch zu einer Anziehung durch LDF.^[29] Davor erklärten schon KOLOCOURIS *et al.* die Differenz zwischen experimentellen und berechneten Werten der Konformere in einem Cyclohexan-Ring bei Substituenten in axialer Stellung dadurch, dass neben der Abstoßung auch eine Anziehung besteht.^[25,30] Darauf basierend entwickelten SCHREINER *et al.* eine Skala bei der die Wirkung durch die Substituenten als Interdependenz von räumlicher Abstoßung und Anziehung durch LDF betrachtet wird, die so genannten Dispersionsenergiedonoren (*dispersion energy donor*, DED).^[31] Dabei bezieht sich die DED-Skala auf den häufig verwendeten WINSTEIN–HOLNESS Parameter (*A-value*, A-Wert). Der A-Wert repräsentiert die freie Energie eines Substituenten in äquatorialer Stellung von monosubstituierten Cyclohexan und wird durch sterische Effekte bestimmt.^[32] Angestrebt war die

2. Aktueller Forschungsstand

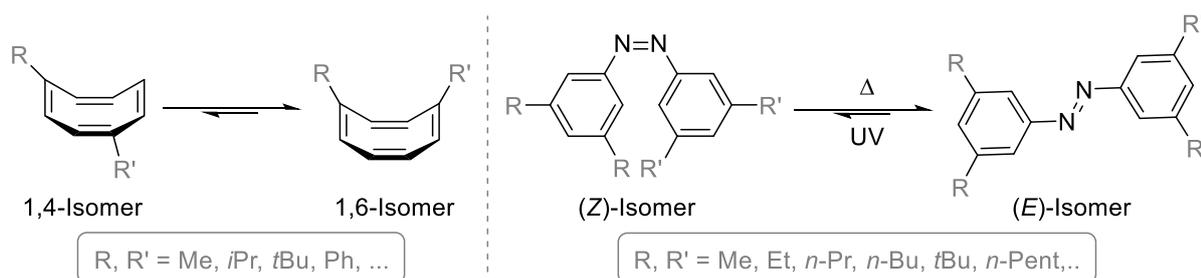
quantitative Gleichgewichtsverteilung in Systemen mit niedrigen Energiebarrieren zwischen Konformeren, wenn etwa zwei Edukte im Isomeren-Gleichgewicht sind.^[33]

Wie werden so schwache Interaktionen auf molekularer Ebene bestimmt?

Die experimentelle, quantitative Bestimmung einer schwachen Kraft ist anspruchsvoll und eine direkte Messung unmöglich. Erschwert wird dies bei größeren Systemen und Mischungen, welche meist verschiedene funktionelle Gruppen haben, so dass unterschiedliche, nicht immer differenzierbare Wechselwirkungen auftreten. Daher werden bevorzugt kleine Moleküle gewählt, bei denen möglichst nur eine Wechselwirkung auftritt und ungewünschte Effekte eliminiert werden können.

In der Vergangenheit wurden häufig theoretische Studien und Messungen in der Gasphase durchgeführt,^[34,35,36,37] weil in Lösung und bei ähnlicher Polarität von Substanz und Lösungsmittel vermehrt konkurrierende Wechselwirkungen zwischen diesen auftreten.^[38,39] Um in Lösung zwischen LDF und Lösungsmittelleffekten zu unterscheiden, wurden Lösungsmittel, Substituenten, oder beides variiert.^[37,38,40–44] Die Lösungsmittelvariation lässt hauptsächlich auf Lösungsmittelleffekte als auf intermolekulare Wechselwirkungen schließen und ist nur bedingt geeignet.^[41] Gerade bei schwachen Energien ist ein unterstützender Ansatz von empirischer Forschung und quantenchemische Berechnungen fundamental.^[45,46]

Oft werden Gleichgewichte mit differenzierbaren und integrierbaren Signalen bei der Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) gewählt. Über die Integrale der Substanzen und damit deren Verhältnis kann so die Gleichgewichtskonstante bestimmt werden.^[29,38–43,46,47,48,49] Beispielhaft zu nennen sind hier die *E/Z*-Isomerie des in *meta*-Position substituierten Azobenzols und die beiden Konformere des Cyclooctatetraens (Schema 2).^[39,49,50]

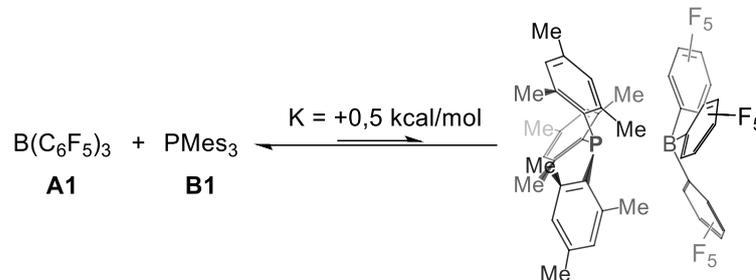


Schema 2: Beispiele für Gleichgewichte mit im NMR differenzier- und integrierbaren Signalen. Konformere des Cyclooctatetraens (links), sowie die Konformere des Azobenzols (rechts).^[39,49,50]

Differenzierbare Signale im NMR sind jedoch keine Voraussetzung, um Interaktionen zu quantifizieren. Bei bekannter Anzahl der an der Assoziation mitwirkenden Moleküle und einer Verschiebung der NMR-Signale kann von einem supramolekularen Host-Guest-System ausgegangen werden. Für solche Komplexierungen entwickelten THORDARSON *et al.* 2011 einen für fast jede Titrationsart anwendbaren, automatischen Fit, hauptsächlich jedoch für NMR- und UV-Vis-Titrationsen, zur Bestimmung von

Assoziationskonstanten (K_a).^[51]

ROCCHIGIANI *et al.* zeigten, dass die Assoziationskonstante auch über die Diffusionskoeffizienten der Substanzen bestimmt werden kann.^[52] Es wurde die anziehende Wechselwirkung von Tris(pentafluorphenyl)boran (**A1**) und Tris(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**B1**) und die daraus resultierende Aggregation gezeigt (Schema 3).



Schema 3: ROCCHIGIANI *et al.* zeigten in Lösung ein Assoziationsgleichgewicht des frustrierten LEWIS Paares aus **A1** und **B1**.^[52]

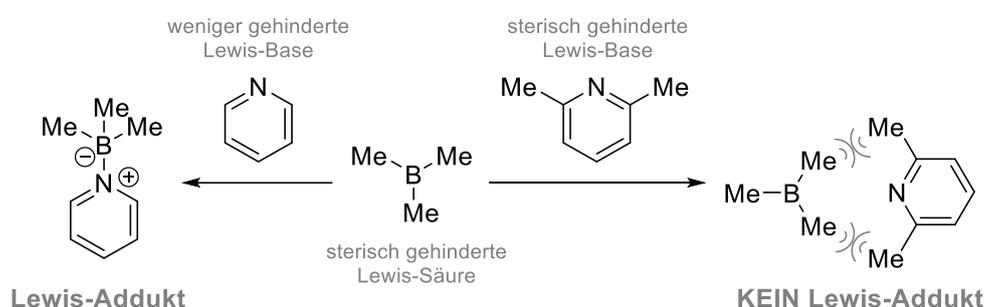
Zusätzlich wurde die Assoziationskonstante anhand der Differenz der Diffusionskoeffizienten von den Aggregaten im Vergleich zu denen der freien Spezies bestimmt. Für diese Berechnung wurden folgende drei Annahmen getroffen: Erstens, die einzelnen Moleküle und Aggregate in Lösung verhalten sich wie Sphären in Lösung und weisen somit hauptsächlich eine Host-Guest-ähnliche Wechselwirkung auf; Zweitens, das Volumen des Aggregats entspricht der Summe der Volumina der freien Substanzen; und Drittens, die Konzentration (c) der Substanzen korreliert mit der Änderung der physikalisch gemessenen Änderung. Die untersuchte Mischung aus **A1** und **B1** wird auch frustriertes LEWIS Paar genannt.^[52]

2. Aktueller Forschungsstand

2.2. Frustrierte LEWIS Paare

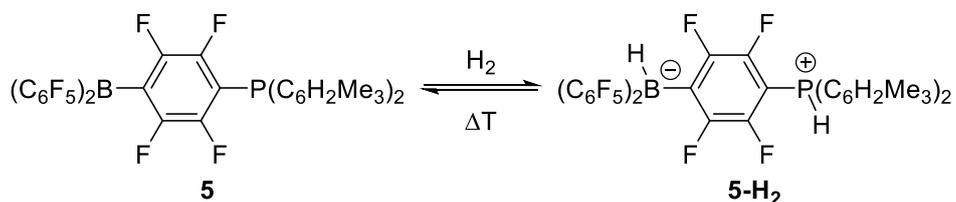
2.2.1. Entdeckung der Frustrierten LEWIS Paare

Bereits 1923 Jahr publizierte GILBERT N. LEWIS eine lösungsmittelunabhängige Säure-Base-Theorie nach der Säuren Elektronenpaarakzeptoren und Basen Elektronenpaardonoren sind. Nach LEWIS umfasst die Definition der Säure nicht allein das Proton, wie zuvor bei Theorien von ARRHENIUS und BRØNSTED, sondern jegliche Atome und Moleküle die eine Elektronenpaarlücke haben.^[53] Beim Mischen einer solchen Base, wie z.B. Pyridin, mit der Säure Trimethylboran berichteten BROWN *et al.* 1942, dass sich diese neutralisieren und ein klassisches LEWIS-Addukt bildeten (Schema 4 links). Beim Mischen der stärkeren LEWIS-Base Lutidin mit der gleichen Säure hingegen blieb diese Reaktion aus (Schema 4 rechts). Erklärt wurde dieses Phänomen durch die Sterik der Substituenten am Bor und Stickstoff.^[54]



Schema 4: Bildung eines klassischen LEWIS-Addukts und das Ausbleiben durch sterisch gehinderte Substituenten bei LEWIS-Paaren.^[54]

Die erste Anwendung eines nicht-klassischen LEWIS-Paares gelang STEPHAN *et al.* erst 2006. Aus Tris(pentafluorphenyl)boran (**A1**) mit Di(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan synthetisierten sie das Phosphonium-Hydridoborat (**3-H₂**). Beim Erhitzen von **3-H₂** über 100°C spaltete sich H₂ ab und das Boranylphosphan (**3**) wurde gebildet, anschließend reagierte es bei 25 °C mit H₂ unter Rückbildung von **3-H₂** (Schema 5).



Schema 5: Reversible Wasserstoffaktivierung des ersten intramolekularen FLP.^[5]

Durch das starre Rückgrat von Molekül **3** konnten die reaktiven Zentren kein Addukt bilden. Die Arbeiten von STEPHAN *et al.* prägten den Begriff des frustrierten LEWIS-Paars (*frustrated Lewis pair*, FLP).^[5-7,55,56]

2.2.2. FLP katalysierte Hydrierungen

Kurz nach der ersten metallfreien reversiblen Aktivierung von H₂ folgte die erste FLP katalysierte Hydrierung von Iminen zu Aminen.^[57] Schnell war das grundlegende Prinzip der FLP verstanden und es wurden weitere an das ursprüngliche FLP **3** angelehnte intra- und intermolekulare FLP, entwickelt. Im Folgenden wird überwiegend der Mechanismus und die Anwendung intermolekularer FLP betrachtet.

Entgegen den intramolekularen FLP sind intermolekulare FLP, wie das von BROWN verwendete System, bimolekular und die reaktiven Zentren der Base und Säure nicht durch kovalente Bindungen des Molekülgerüsts getrennt, sondern werden durch sperrige Substituenten daran gehindert sich gegenseitig zu neutralisieren. Wegen dieser Abschirmung ist jedoch auch die spektroskopische Unterscheidung von FLP und freier Spezies in Lösung herausfordernd.^[52,58]

Als Basen der FLP können verschiedenste Stoffklassen verwendet werden, dazu gehören Amine, Carbene, Carbanionen, Diethylether, Imine, Bisphosphine und Phosphane.^[11,13,59,60–62] Meist werden trialkylierte und triarylierte Phosphane, wie Tris(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**B1**) oder Tri-*tert*-butylphosphan (**B2**), sowie Amine, wie Lutidin (**B3**) oder 1,1,6,6-Tetramethylpiperidin (**B4**) verwendet (Abbildung 3).^[62] Als LEWIS Säuren können neben Boranen auch Organosilane, Metallkomplexe, sowie geladene Spezies, wie Borenium- Carbokationen, Nitrenium oder Phosphoniumionen eingesetzt werden.^[62,63,64] Die häufigsten verwendeten LA sind die sehr starke Säure **A1** und deren weniger fluorinierten Derivate.

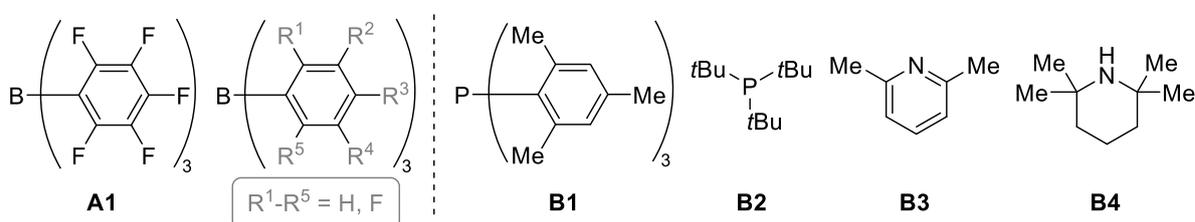


Abbildung 3: Beispiele für häufig verwendete LEWIS Säuren (links) und LEWIS Basen (rechts) in FLP.

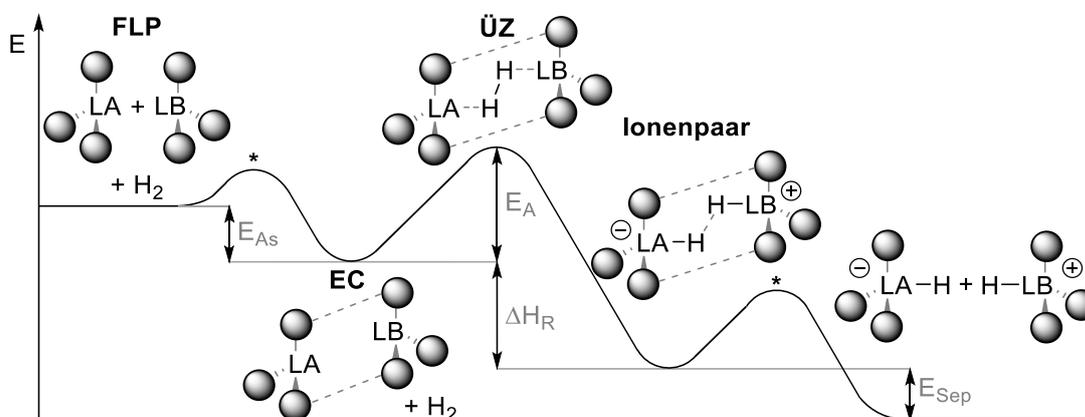
Aus diesem breiten Spektrum an Basen und Säuren lässt sich eine Vielzahl diverser FLP darstellen. Neben der Aktivierung von H₂ wurden auf diese Weise weitere kleine Moleküle, wie CO, CO₂, NO, N₂O, SO₂, Alkene, sowie Alkine, aktiviert.^[55,65–70] Ebenso gelang die katalytische Hydrierung von Iminen, Alkenen, Alkinen, Ketonen und Estern, und die Deoxygenierung von Phosphanoxiden, tertiären und sekundären Amiden.^[57,61,71,72,73–76] Schwerpunkt der letzten fast zwei Jahrzehnte der FLP-Forschungen war die Verwendung von FLP zur Reduktion verschiedenster Mehrfachbindungen mit H₂ und die Aufklärung des zugrundeliegenden Mechanismus.

2. Aktueller Forschungsstand

2.2.3. Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung

Schon früh postulierten STEPHAN *et al.* einen Mechanismus für die H₂-Aktivierung mit ihrem intramolekularen FLP **3** und nutzen dies anschließend zur Reduktion von Iminen zu sekundären Aminen.^[57] Im Folgenden wird erst die Aktivierung des H₂ und anschließend die Übertragung auf ein ungesättigtes Substrat diskutiert.

Neben der reversiblen Aktivierung des H₂ mit dem intramolekularen FLP **3** gelang dies auch mit intermolekularen FLP.^[77–79] Einen Nachweis oder eine Isolierung einer Zwischenstufe war lange Zeit erfolglos, dafür wurden zahlreiche quantenmechanische Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT),^[34,36,80,81–86] *coupled cluster* (CC)^[36,86,87] und Molekulardynamik (MD)^[10,88,89] zur Aufklärung durchgeführt, woraus sich ein allgemeiner Reaktionsverlauf, in Schema 6 dargestellt, ergab. Die Reaktivität der FLP auf H₂ ist durch die Thermodynamik des Gesamtprozesses bestimmt.^[82]

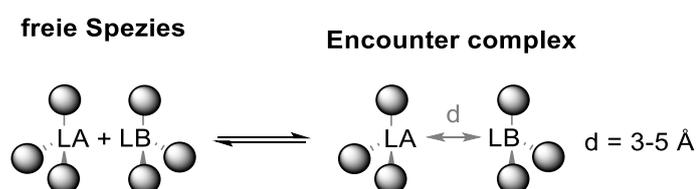


Schema 6: Energieschema für die FLP katalysierte H₂-Aktivierung.^[90]

In den generellen Punkten des Energieverlaufs sind sich alle Theorien einig. So müssen für die Reaktion von einem unpolaren Molekül wie H₂ mit einem FLP zuerst Base und Säure assoziieren und einen transienten, aktivierten Komplex, dem Begegnungskomplex (*encounter complex EC*), bilden.^[66,74,85,87,88,91] In diesem durch Dispersionswechselwirkungen stabilisierten^[63,92,93] EC tritt das H₂-Molekül ein und wird im Übergangszustand (ÜZ) aktiviert. Anschließend kommt es unter Bildung eines Ionenpaars zur heterolytischen Spaltung des H₂-Moleküls. Zuletzt erfolgt eine Separation der Ionen. Die einzelnen Schritte und die wichtigsten Aktivierungs- und Reaktionsparameter, wie Assoziationsenergie (E_{As}), Aktivierungsenergie (E_A), Reaktionsenthalpie (ΔH_R), Energie für die Separation (E_{Sep}) und den scheinbaren Energiebarrieren (*), sind in Schema 6 dargestellt.^[90]

2.2.3.1. Encounter Complex

Einige Schritte der H₂-Aktivierung waren anfangs umstritten, dagegen herrschte von Beginn an Einigkeit bei den unterschiedlichen Berechnungen, dass die Bildung des EC (Schema 7), fundamental für die Reaktivität der FLP ist. Stabilisiert wird der EC durch sekundäre Wechselwirkungen, wie vdW-Kräfte. Zusammen mit der weiterhin bestehenden Aktivität von Säure- und Base-Funktionalität ist der EC voraussetzend für die Reaktivität der FLP.^[63,85,87,94]



Schema 7: Gleichgewicht von freiem FLP und EC. Der Abstand d gibt die ideale Distanz für eine Reaktivität im EC an.^[88]

Anfänglich gab es keine experimentellen Nachweise für eine Assoziation des FLP zu einem EC, jedoch waren sich die theoretischen Studien einig, dass die LDF eine stabilisierende und assoziative Wirkung auf das FLP haben und so zur Bildung eines EC beitragen.^[12,87,92,93,95] Die erste Publikation von RHEE aus dem Jahr 2009 untersuchte die Interaktion von **A1** und **B2** in Ab-Initio-Berechnungen. Demnach ist die LDF mit 5-12 kcal·mol⁻¹ stärker als die π - π -Wechselwirkungen des Systems. Bei einem energetisch bevorzugten Bor-Phosphor-Abstand von 4 Å umfasst die LDF etwa 5 kcal·mol⁻¹.^[92]

Die zweite Publikation ist eine *Coupled Cluster* Studie (molekulardynamische Methode) aus 2017, die die Wechselwirkung von **A1** mit diversen LEWIS Basen untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass der Anteil der LDF bei Bor-Phosphor-FLP und deren LEWIS-Addukten mit steigender Größe der Substituenten größer wird. Zusätzlich ist wegen des geringeren Abstands die Wechselwirkung für Addukte stärker. Für das FLP **A1/B2** wurde ein idealer Abstand für eine Reaktion von 4,23 Å berechnet und eine Anziehungstärke durch Dispersionsenergie von 10 kcal·mol⁻¹, das doppelte von RHEE.^[87] Weitere Molekulardynamische Berechnungen am FLP **A1/B2** lassen vermuten, dass die Assoziation zufällig und unabhängig von Säure-Base-Wechselwirkungen ist. Unter Berücksichtigung des idealen Abstands der aktiven Zentren von 3-5 Å und der Orientierung ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von 0,5 % für den EC.^[88] Auf dem Nuklear-OVERHAUSER-Effekt (*nuclear OVERHAUSER effect*, NOE) basierende NMR Messungen können Wechselwirkungen bis zu einem Abstand von etwa 5 Å nachweisen.^[96] Die geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung und das transiente Verhalten des EC erklärt den herausfordernden Nachweis, welcher hauptsächlich mittels NMR. Hinzu kommt, dass die Resonanzen der freien Spezies des FLP und des EC meistens identisch sind.^[58]

Seit der Entdeckung der FLP gibt es wenige experimentelle Nachweise für die Annäherung der LA und LB bzw. eines EC und lediglich eine Publikation, die die freie Enthalpie der Assoziation quantifiziert.^[12,15,52,97-99] In der folgenden Abbildung sind FLP gezeigt an denen ein möglicher EC nachgewiesen wurde.

2. Aktueller Forschungsstand

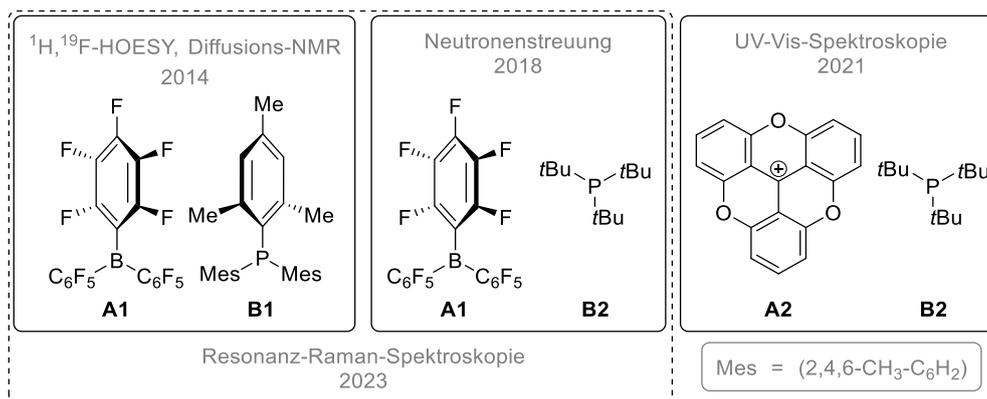


Abbildung 4: FLP bei denen experimentell intermolekulare Wechselwirkungen und dadurch Hinweise auf einen EC, gezeigt wurden.^[52,97–99]

Der erste experimentelle Nachweis erfolgte 2014 durch ROCCHIGIANI *et al.*, welche die Assoziation von **A1** mit **B1** mittels zweier NMR-Messmethoden, ^1H - ^{19}F -heteronuklearen Overhauser Effekt Spektroskopie (*heteronuclear OVERHAUSER effect Spectroscopy*, HOESY) und diffusionsgeordneter Spektroskopie (*diffusion ordered spectroscopy*, DOSY), nachgewiesen haben. Die Assoziationskonstante K_a für das FLP **A1/B1** lag bei $0,5 \text{ M} \pm 0,2 \text{ M}$, gemessen bei 298 K, und zeigt, dass die Annäherung beider Substanzen leicht endergonisch ist. Aus ähnliche Signalintensitäten der HOESY-Messungen zwischen unterschiedlichen Signalen der Substanzen wurde geschlossen, dass Boran und Phosphan sich willkürlich und nicht mit den Säure- und Base-Zentren zueinander orientieren, was DFT-Berechnungen belegen.^[52] Alle weiteren Belege für einen EC erfolgten rein qualitativ, ohne thermodynamischer Potentiale oder kinetischer Bestimmungen.

Ein weiterer Nachweis erfolgte mittels Neutronenstreuung von **A1** mit **B2** in Benzol und einer ionischen Flüssigkeit durch HOLBREY und SWADŹBA-KWAŚNY. Anhand dieser Messung wurde gezeigt, dass 5 % des FLP als Assoziationsprodukt mit zufälliger Orientierung vorliegen.^[98]

GIANETTI *et al.* gelang am FLP aus dem Trioxatrianguleniumcarbokation (**A2**) (Abbildung 4, rechts) und **B2**, wie zuvor ROCCHIGIANI *et al.*, mittels DOSY-Messungen eine Annäherung der Diffusionskoeffizienten der Substanzen im Vergleich zu denen der freien Spezies zu zeigen. Zusätzlich waren in den UV-Vis-Spektren im Gegensatz zu den Reinstoffen zusätzliche Absorptionsbanden sichtbar. Das FLP wurde anschließend unter anderem als Katalysator für S-S-Bindungsspaltungen und die Dehydrierung von Cyclohexa-1,4-dien verwendet. DFT-Berechnungen bestätigten die Stabilität des EC, bei dem vermutlich das Phosphoratom vom Carbokation weg orientiert ist.^[97]

Weder in den NMR- noch in Raman-Spektren konnten ANDO *et al.* einen EC der FLP **A1/B1** und **A1/B2** zeigen, weshalb eine kovalente Bindung, ein Addukt, ausgeschlossen wurde. In den Resonanz-Raman-Spektren hingegen waren C-F-Schwingungen durch F-H-Wechselwirkungen verschoben. Damit wurde ein EC durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen in einem FLP bezeugt.^[99,100]

Das neueste Beispiel für die Assoziation in FLP stammt von SLOOTWEG *et al.*, welche analog zu Molekül **2** von SCHREINER *et al.* versuchten den transienten EC in FLP durch Einführung von DED und damit erhöhter

intermolekularen LDF, zu stabilisieren.^[26,27,31] Im Zuge dessen wurden das Tris-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)boran (**A3**), und das strukturidentische Amin (**B5**), sowie Phosphan (**B6**) synthetisiert (Abbildung 5). Die *tert*-Butylgruppen in allen *meta*-Position dienen dabei als DED, um die Lebensdauer des EC zu verlängern und einen spektroskopischen Nachweis zu ermöglichen.^[15]

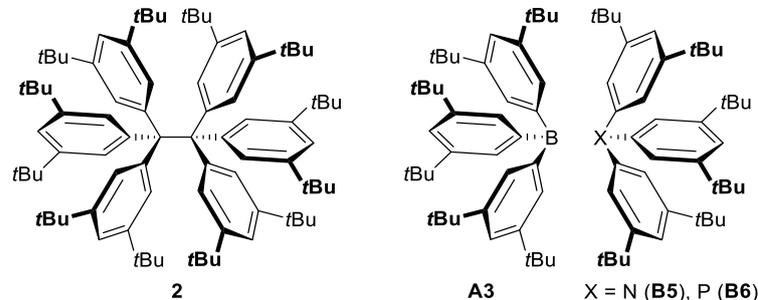


Abbildung 5: Verbindungen aus dem Ansatz der Stabilisierung von FLP durch *t*Bu-Gruppen stabilisiertes HPE-Derivat (**2**) und die analogen Dispersion-stabilisierten FLP **A3/B5** und **A3/B6**.^[15]

Die Berechnungen zeigten, dass die Bildungsenergien der Assoziation in Gasphase für die FLP **A3/B5** und **A3/B6** im Vergleich zu den FLP **A1/B1** und **A1/B2** deutlich stärkere attraktive Kräfte besitzen. Ferner wurde den Berechnungen entnommen, dass FLP **A3/B6** einen verkürzter B-P-Abstand, sowie verlängerte C-B- und C-P-Bindungen aufweisen, somit lässt sich auf eine stärkere B-P-Wechselwirkung und somit eine Adduktbildung schließen.^[15] Für das isostrukturelle Amin **B5** zeigten die Berechnungen eine nahezu identische Anziehung zwischen den zwei Molekülen des FLP **A3/B6**, sowie zwischen **A3/A3** und **B5/B5**, demnach ist die Assoziation fast ausschließlich durch LDF und nicht durch Säure-Base-Wechselwirkungen bestimmt. Die NMR-Spektren des FLP zeigten keine Änderungen zu denen der Reinsubstanzen und keine intramolekularen Wechselwirkungen in der ¹H-¹H Kern-OVERHAUSER Spektroskopie (*nuclear OVERHAUSER enhancement spectroscopy*, NOESY). Allerdings wurde das auf die schlechte Löslichkeit des FLP und der damit niedrigen Probenkonzentration zurückgeführt. Eine äquimolare Zusammensetzung aus Säure und Base wurde mittels NMR des FLP-Einkristalls nachgewiesen. Für den Einkristall zeigte die Röntgenstrukturanalyse eine statistische Anordnung der Borane und Amine mit einer Orientierung der reaktiven Zentren zueinander.^[15]

Damit zeigten SLOOTWEG *et al.*, dass die attraktive Wechselwirkung durch DED, ähnlich zu der Synthese von **2**, die Assoziation von Base und Säure und somit die Bildung eines EC im FLP begünstigt.^[15]

Ungeachtet der vielfältigen Nachweise der EC bei verschiedenen FLP wurde nur in einer Publikation von ROCCHIGIANI *et al.* gezeigt, dass die Assoziation von FLP **A1/B1** mit $0,5 \text{ M} \pm 0,2 \text{ M}$ leicht endotherm ist.^[52] Der Nachweis eines EC und Bestimmung thermodynamischer Potentiale blieb bisher erfolglos und ist ein Ziel, nachdem die Forschung für ein besseres Verständnis des Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung weiter strebt.

2. Aktueller Forschungsstand

2.2.3.2. Übergangszustand und Spaltung des H₂-Moleküls

Im nächsten Schritt der FLP-katalysierten Hydrierung diffundiert das H₂-Molekül in den gebildeten EC, wodurch ein Übergangszustand (ÜZ) entsteht. Wegen der Flexibilität des EC und der geringen Größe des H₂-Moleküles wird davon ausgegangen, dass H₂ mit geringem bis keinem Energieaufwand in den EC diffundiert.^[81,83,101] Allgemein wird vermutet, dass die Aktivierung mit FLP dem von Übergangsmetallen ähnelt.^[98,102,103] Die Orbitalwechselwirkungen, zwischen H₂ und einem Übergangsmetall, bei der heterolytischen H₂-Spaltung sind in Abbildung 6 auf der linken Seite gezeigt.

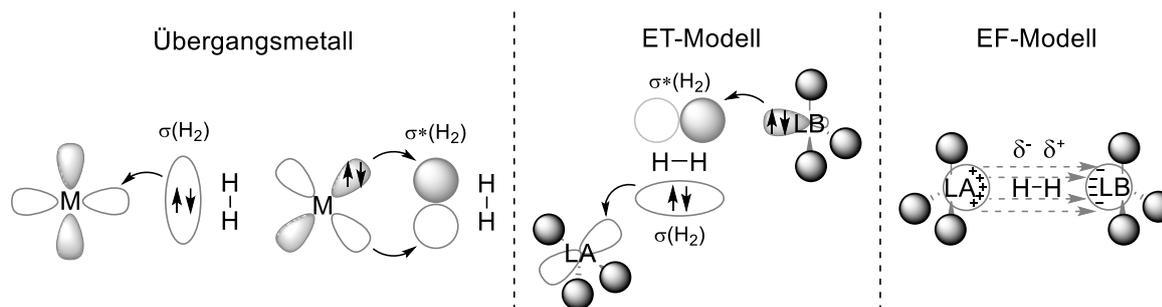


Abbildung 6: Orbitalwechselwirkungen bei der Aktivierung von H₂ durch ein Übergangsmetall (M) (links), sowie mögliche Übergangszustände der heterolytischen H₂-Spaltung durch FLP. Das Elektronentransfer-Modell (links) und das elektrische-Feld-Modell (rechts).^[81,83,84,104]

Angelehnt an das Modell der Orbitalwechselwirkungen im Übergangsmetall, wo diese Interaktionen synergistisch in einem Atom stattfinden, publizierten PÁPAI *et al.* einen möglichen Mechanismus für die H₂-Spaltung durch das FLP **A1/B2**. Im Gegensatz zum Übergangsmetall sind die reaktiven Zentren auf zwei Atome aufgeteilt.^[103] Nachdem das H₂-Molekül in den gebildeten EC diffundiert, findet simultan ein Elektronentransfer (ET) vom freien Elektronenpaar des Phosphors in das antibindende σ*(H₂)-Orbital und vom bindenden σ(H₂)-Orbital in das freie p-Orbital des Bors statt (Abbildung 6, mittig).^[81] Dadurch wird die H-H-Bindung erst geschwächt und schließlich heterolytisch, unter Bildung des Phosphonium-Hydridoborat-Ionenpaars, gebildet. Damit die Reaktion stattfinden kann, müssen die Molekülorbitale überlappen und somit die Anordnung der FLP-Komponenten entgegen der sterischen Hinderung angepasst werden. Für eine ideale Interaktion der Orbitale muss in diesen Berechnungen der Wasserstoff leicht geneigt zum Boran sein und linear zum Phosphorzentrum im EC sein.^[11,84,105]

Demgegenüber stand die Theorie der Spaltung des H₂-Moleküles von GRIMME *et al.* in einem elektrischen Feld (EF; Abbildung 6, rechts). Demnach entsteht, während der Annäherung von LA und LB, ein elektrisches Feld zwischen den beiden Molekülen und der EC wird geformt. Die Berechnungen zeigten, dass sich Wasserstoff in einem starken, homogenen elektrischen Feld linear ausrichtet und ohne weiteren Energieaufwand gespalten werden kann. Demnach wird das H₂-Molekül im FLP-System **A1/B2** in einer linearen Anordnung mit Bor- und Phosphoratom ohne Orbitalwechselwirkungen oder Elektronenübergänge heterolytisch gespalten.^[83]

Spätere molekulardynamische Untersuchungen des FLP **A1/B2** zeigten, dass die beiden Modelle sich ergänzen.^[90,101] Demnach ist die Wechselwirkung im EF wesentlich, weil durch sterischen Anspruch die

Orbital-Wechselwirkung von FLP mit H_2 gehindert sind. Daher muss das H_2 -Molekül zuerst in einem elektrischen Feld polarisiert und die H-H-Bindung geschwächt werden. Wenn die Energien der Orbitale genügend angenähert haben, befindet sich das System in einem hochenergetischen, für eine Reaktion günstigen, ÜZ mit großem H-H-Abstand. Dabei erreichen Säure und Base den idealen Abstand durch die anziehende LDF ihrer sperrigen Substituenten.^[90,101]

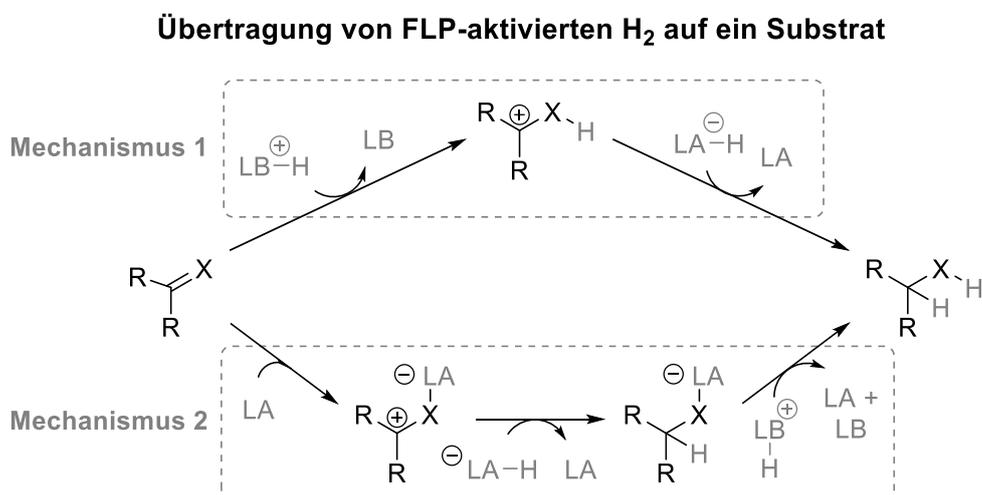
Als letzter Schritt der H_2 -Aktivierung erfolgt die Spaltung der H-H-Bindung. Prinzipiell gibt es drei mögliche Wege: (1) Hydrid und Proton werden konzertiert durch LA und LB abgefangen, wobei die Orbitale synergetisch miteinander wechselwirken, (2) H_2 wird näher an der LB gespalten, es bildet sich erst eine Bindung zwischen LB und Proton und das Hydrid wird dann von der LA abgefangen, oder (3) die Spaltung erfolgt näher am Bor und das Hydrid bindet an dieses und anschließend wird das Proton von der LB abgefangen. Neuste DFT-Berechnungen mit bisher gängig verwendeten FLP lassen vermuten, dass die dritte Variante am wahrscheinlichsten erscheint, da dort der Abstand zwischen Wasserstoff und Säure geringer ist als der Abstand zwischen H_2 und Base.^[9,83,101,106] Ebenso zeigen die Berechnungen, dass das LEWIS-saure Zentrum seitlich zur H-H-Bindung und somit zum bindenden $\sigma(H_2)$ -Orbital ausgerichtet ist. Das basische Zentrum ist hingegen meist linear in der H-H-Bindungsachse ausgerichtet.

Die Theorie, dass die heterolytische Spaltung des Wasserstoffs mit dem bimolekularen FLP mechanistisch eine einstufige, termolekulare Reaktion ist, wurde anhand kalorimetrischer Untersuchungen der Aktivierung von H_2 mit **A1/B1** gezeigt. Die Bestimmung der thermodynamischen Parameter zeigte, dass es eine entropiekontrollierte Reaktion ist, mit einer niedrigen Energiebarriere und quasi keinem Isotopeneffekt. Daraus ist erkennbar, dass die Anordnung der Reaktanden zur nötigen Konfiguration und die Lösungsmittelanordnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und nicht die Spaltung des Wasserstoffmoleküls oder die Bildung der neuen Bindungen.^[107]

2. Aktueller Forschungsstand

2.2.3.3. Übertragung des aktivierten H₂ auf ein Substrat

Nach der richtungweisenden Entdeckung der metallfreien reversiblen Aktivierung von H₂ zum Phosphonium-Hydridoborat **3-H₂** von STEPHAN *et al.* (Kapitel 2.2) war als nächstes die Übertragung des Wasserstoffs auf ungesättigte Substrate der nächste logische Schritt. Diese Übertragung des aktivierten H₂ kann auf drei Wegen erfolgen, die ersten beiden sind im folgenden Schema präsentiert:

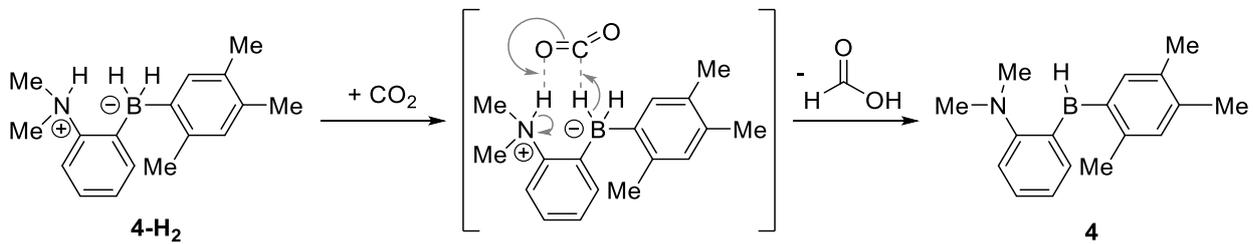


Schema 8: Mögliche zweistufige Übertragungswege des aktivierten H₂ am FLP auf ein Substrat.

Der erste denkbare Mechanismus beginnt mit einer Protonierung des ungesättigten Substrats durch die protonierte LEWIS-Base. Anschließend wird das Hydrid übertragen und das FLP zurückgewonnen. Dieser Mechanismus wird beobachtet, wenn die LA ausreichend stark ist. Wobei für die Reaktivität immer ein Zusammenspiel aus Elektrophilie der LA und Basizität der LB und der Wechselwirkung mit dem Substrat entscheidend ist. Bei dem Mechanismus ist die LA durch die hohe LEWIS-Säurestärke stark elektrophil und somit das bei der H₂-Aktivierung entstandene Hydrid vergleichsweise stark gebunden, weshalb das Substrat zuerst protoniert wird. Das so aktivierte Substrat ist nun reaktionsfreudiger und kann das Hydrid abstrahieren.^[79,108] Dieser Mechanismus wird für die Addition des aktivierten Wasserstoffs unter anderem für Imine, Enamine und Olefine angenommen.^[57,71,109] Dass die LEWIS-Base neben dem Abfangen des Protons bei der H₂-Spaltung des FLP auch für die Protonierung des Substrats nötig ist, wurde von PARADIES *et al.* gezeigt.^[110] Zusätzlich wiesen STEPHAN *et al.* nach, dass die Protonierung des Imins voraussetzend für die Hydrid-Abstraktion und damit für diese Katalyse ist.^[6,7]

Für Substrate mit elektronenarmer Doppelbindung, wie Acrylate, Enone, Malonate und Nitroolefine können keine starken LA verwendet werden, da die elektronenreichen Substituenten an die LA koordinieren und diese dadurch inhibieren können. Zudem gilt die Protonierung des Substrats durch die korrespondierende Säure als wenig plausibel. Aus diesem Grund aktiviert im zweiten potentiellen Mechanismus eine schwächere Säure das Substrat, wodurch ein reaktives und elektrophiles Intermediat entsteht, welches das Hydrid abstrahiert und dann unter Rückgewinnung der LA protoniert wird.^[98,108,111,112]

Ferner deuten DFT Berechnungen der Hydrierung von CO_2 (Schema 9) oder Mehrfachbindungen mit dem intramolekularen Boranylamine **4** auf eine konzertierte Addition des aktivierten Wasserstoffs hin.^[113,114]



Schema 9: Konzertierter Mechanismus nach FONTAINE *et al.* für die Hydrierung von CO_2 .^[113]

Wie schon für die Aktivierung des H_2 durch ein FLP ist auch der Mechanismus der H_2 -Übertragung auf das Substrat abhängig vom Katalysatorsystem. Umso stärker die Säure und höher die Basizität, desto niedriger ist die Energiebarriere für die H_2 -Aktivierung.^[10,112] Jedoch steigt die Wahrscheinlichkeit ungewollter Wechselwirkungen von Katalysator mit dem Substrat, Produkt oder Lösungsmittel. Um diese Inhibierung zu vermeiden, nutzen etwa PARADIES *et al.* schwächere LB für die Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen. Das Substrat weist gleichzeitig eine schlechte Elektrophilie und schlechte Basizität auf. Deshalb muss durch die Protonierung der Base eine starke BRØNSTED-Säure gebildet werden, um die Doppelbindung protonieren zu können.^[71]

Anders sieht es jedoch bei elektronenziehenden Gruppen wie Nitroolefinen aus. Dort müssen tolerantere, schwächere LA genutzt werden. Da elektronenziehende Gruppen oftmals Heteroatome besitzen, welche freie Elektronenpaare besitzen, die an die LA koordinieren. Zum Abstrahieren von Protonen war es notwendig die Base **B3** zu verwenden, da **B4** zu stark war, um das Proton wieder abzugeben. Somit konnte das bei der Reaktion entstandene Nitronat zu protonieren.^[112]

Offensichtlich muss für die FLP-katalysierte Hydrierung ein passendes Katalysatorsystem gewählt werden, bei dem der Wasserstoff sowohl aktiviert als auch anschließend auf das Substrat übertragen werden kann.^[10,77,115] Von Vorteil ist, dass in den bimolekularen Systemen beide Komponenten gezielt funktionalisierbar und aufeinander abstimmbare sind.

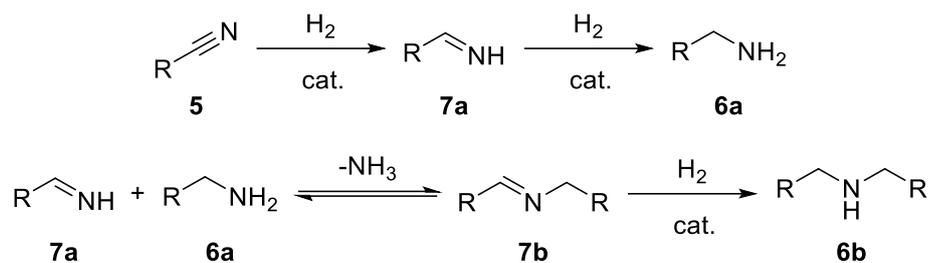
2. Aktueller Forschungsstand

2.3. FLP-katalysierte Hydroborierung

Im vorherigen Kapitel wurde die FLP katalysierte Hydrierung behandelt. Obgleich diese Reaktion lange Schwerpunkt der FLP-Forschung gewesen ist, wurde durch viele Forschungsgruppen in den letzten fast zwei Jahrzehnten gezeigt, dass das Anwendungsgebiet der FLP-Katalysatoren viel umfangreicher ist. Das schließt an die in Kapitel 2.2.3 genannte Aktivierung kleiner Substrate,^[66–70] verschiedene polare Bindungen,^[116,117] sowie FLP-katalysierte Dehydrierungen, Kupplungen und Umlagerungen ein.^[116,118] Auch Defunktionalisierungen^[75,76,119] und die LEWIS Paar Polymerisation gehören dazu.^[120] Das Spektrum für die noch FLP-katalysierten Reaktionen ist unbestritten umfangreich.

Entgegen der FLP-katalysierten Hydrierungen vieler Substrate war für Nitrile die Adduktbildung mit der LEWIS-Säure seit Beginn ein Problem.^[6,7,57] Nach einer irreversiblen Aktivierung der Nitrile durch **2** konnten diese zu den monoborylierten Aminen FLP-katalysiert reduziert werden.^[57] Immerhin konnten andere koordinierende Verbindungen wie Imine umgesetzt werden, jedoch waren sterisch anspruchsvolle Substituenten nötig, wie *t*Bu-Gruppen am Imin-Stickstoff.^[13,57] Weniger sterisch gehinderte Imine benötigten stöchiometrische Zugabe, des sonst in katalytischen Mengen eingesetzten Phosphonium-Hydridoborats. Gleichmaßen war bei PARADIES *et al.* eine sterische Hinderung für die FLP-katalysierte Hydrierung von Iminen und der Desoxygenierung sekundärer und tertiärer Carbonsäureamide die Voraussetzung.^[75,76,121]

Anwendung finden Nitrile (**5**), als Liganden in Übergangsmetallkomplexen, als Organonitrile in Pharmazeutika und als Vorstufen für die Herstellung von Tetrazolen, Polymeren, Carbonsäuren, Aminen oder Aminosäuren.^[122] Gleichmaßen sind Amine wichtige Substanzen und Zwischenstufen für die Herstellung von Polymeren (Nylon-6,6 und Polyurethane), Pharmazeutika und Dünger für die Agrarwirtschaft.^[123] Infolgedessen sind Nitrile eine wichtige Stoffklasse in unserem alltäglichen Leben und die Hydrierung von Nitrilen mit elementarem Wasserstoff, als atomökonomischer Syntheseweg zu primären Aminen (**6a**), wünschenswert. Bisher war die katalysierte Hydrierung von Nitrilen durch Übergangsmetalle dominiert.^[124] Einige Katalysatoren der besser verfügbaren Metalle wie Eisen, Kobalt oder Titan benötigen jedoch meist drastischere Reaktionsbedingungen.^[125] Vom Katalysator unabhängig wird die Selektivität durch Nebenreaktionen gedrückt (Schema 10). So kann das Imin-Intermediat (**7a**) mit dem primären Amin (**6a**) zum Imin (**7b**) reagieren und teilweise zum sekundären Amin (**6b**) reduziert werden.^[126] Die gewünschten Hydrierungen vom Nitril zum Amin und die Nebenreaktionen sind in dem folgenden Schema dargestellt.



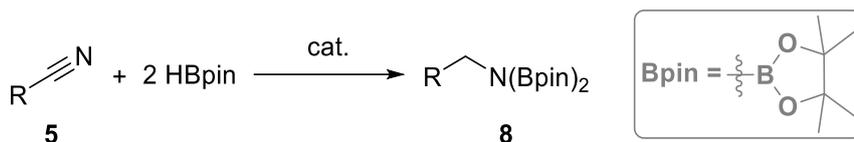
Schema 10: Katalysierte Hydrierung eines Nitrils zum Amin (oben) und mögliche Nebenreaktionen (unten).^[126]

Andere Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid, werden in stöchiometrischen Mengen benötigt und wegen der leichten Brennbarkeit und niedrigen Selektivität ungern verwendet.^[127,128] Boronsäurehydride, wie Pinakolboran (HBpin) oder Katecholboran (HBcat), müssen ebenfalls in stöchiometrischen Mengen verwendet werden. Die gebildeten Boronsäureester können jedoch für Folgereaktionen wie Kreuzkupplungen verwendet werden.^[129] Dabei ist HBpin regio- und stereoselektiver, sowie temperaturunempfindlicher als Katecholboran.^[130] Im Fall von Nitrilen entsteht ein Boronsäureester geschütztes Amin (**8**), welches zum freien Amin (**6a**) hydrolysiert oder in Reaktionen direkt umgesetzt werden kann, was in Kapitel 2.4 genauer erläutert wird.

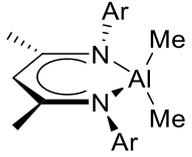
Bis dato ist die Hydroborierung überwiegend Übergangsmetall-katalysiert.^[131] Einige Katalysatoren mit häufig vorkommenden Übergangsmetallen wie Eisen, Scandium, Mangan, Cobalt sind bekannt und ermöglichen auch Reaktionen bei Raumtemperatur (RT).^[132] Gerade für die Pharmazie ist jedoch die Umsetzung mit Hauptgruppen-Katalysatoren und unter ökologischen Aspekten die Reaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen und bei moderaten Temperaturen besonders erstrebenswert.

Innerhalb der letzten 5 Jahre wurden einige solcher Katalysatoren für die Dihydroborierung von Nitrilen (**5**) eingesetzt (Schema 11). Zuerst publizierten THOMAS *et al.* 2018 die Hydroborierung von Alkenen mit LiAlH₄ bei RT und reduzierten dabei ein Nitril.^[133] Darauf folgten von ROESKY *et al.* ein Alkylaluminium-Katalysator,^[134] VON WANGELIN und GHOSH nutzen Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (Li(HMDS)),^[135] und FINDLATER *et al.* verwendete Natriumtriethylborhydrid (NaEt₃BH) als Katalysator für die Reaktion.^[136] Eine besonders kostengünstige und ökologische Variante wurde 2021 von YANG und MA gezeigt, in der Natriumhydrid (NaH) und Natriumhydroxid (NaOH) für die Diborylierung von Carbodiimiden und Nitrilen verwendet wurde. Die Reaktion lief lösungsmittelfrei, bei RT über 24 h und einer 5 %-igen Katalysatorbeladung. Verschiedene Aryl, Alkyl-, Cycloalkyl-, Furan-, Pyridin- und Thiophen-substituierte Nitrile wurden bei 60 °C mit 3,5 mol-% NaH, bzw. 40 °C mit 5 mol-% NaOH durchgeführt. Hydroborierungen mit Additiven zeigten, dass diese selektiv für Aldehyde und Imine, nicht aber für Alkine ablaufen.^[137]

2. Aktueller Forschungsstand



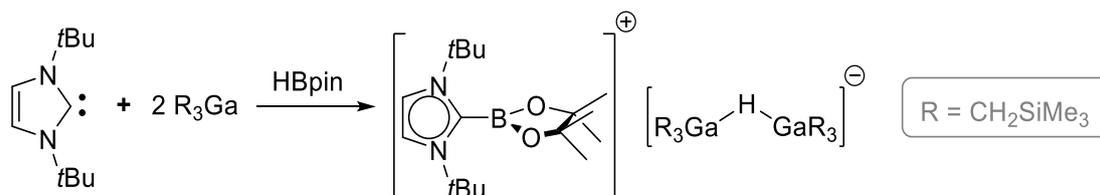
Katalysatoren

LiAlH ₄	 Ar = 2,6-Di- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₃	Li(HMDS)	NaEt ₃ BH	NaOH/NaH
THOMAS <i>et al.</i> 2018 lösungsmittelfrei, RT, 3 h 1 Beispiel.	ROESKY <i>et al.</i> 2019 C ₆ D ₆ , 60 °C 0,25-4 h 13 Beispiele	WANGELIN, GHOSH 2020 lösungsmittelfrei, 20-70 °C, 20 h 23 Beispiele	FINDLATER <i>et al.</i> 2020 lösungsmittelfrei, RT - 80 °C, 1 min – 12 h 22 Beispiele	YANG, MA 2021 lösungsmittelfrei, 40 °C, 0,25-3 h 22 Beispiele

Schema 11: Übergangsmetalfreie Katalysatoren für die Dihydroborierung von Nitrilen.^[133–137]

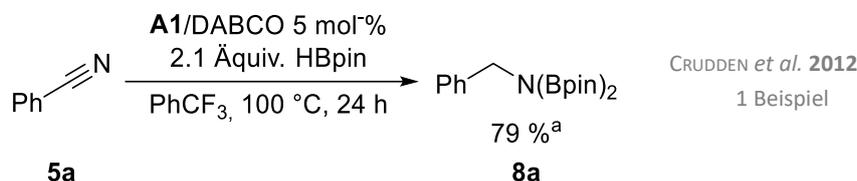
Oftmals unberücksichtigt ist der Aspekt, dass solche metallfreien Katalysatoren starke Nucleophile sein können. Bereits 2020 zeigten THOMAS *et al.*, dass sich stark nucleophile Borhydride, wie HBcat oder HBpin, bei Lagerung oder unter Hitze einwirkung zersetzen und dabei unkontrolliert Boran (BH₃) und andere Borverbindungen bilden. Diese Borane sind laut der Untersuchung der eigentliche Katalysator der Reaktionen und der ursprüngliche eingesetzte Katalysator initiierte lediglich die Bildung davon. Dieses in-situ gebildete Katalysatormischung ist dafür bekannt, erfolgreich Alkene und Alkine zu hydroborieren.^[138,139] Direkt nachgewiesen wurde die Zersetzung zu BH₃ am stabileren Borhydrid HBpin für LiAlH₄, Li(HMDS), NaOH und NaHBET₃ und somit für vier der fünf angeblichen Katalysatorsysteme.^[138] Es sollte daher möglichst gut geprüft werden, wie die Reaktion katalysiert oder initiiert wird.

Bisher erfolgreich mit LEWIS Paaren hydroborierte Substrate sind Aldehyde und Ketone. In der Publikation bildet sich bei RT aus dem LEWIS Paar aus *N*-heterocyclischen Carben und trialkyliertem Gallium ein Addukt. Hingegen bildet sich bei 0 °C aus der LA, der LB und dem Borhydrid ein Salz aus Boreniumkation und ein Digalliumhydrid (Schema 12). Das entstandene Kation ist resonanzstabilisiert, dabei kann es als Borenium- oder Imidazoliumkation vorliegen, jedoch zersetzt es sich bei RT.^[140]



Schema 12: FLP und das daraus gebildete Borenium-Digalliumhydrid.^[140]

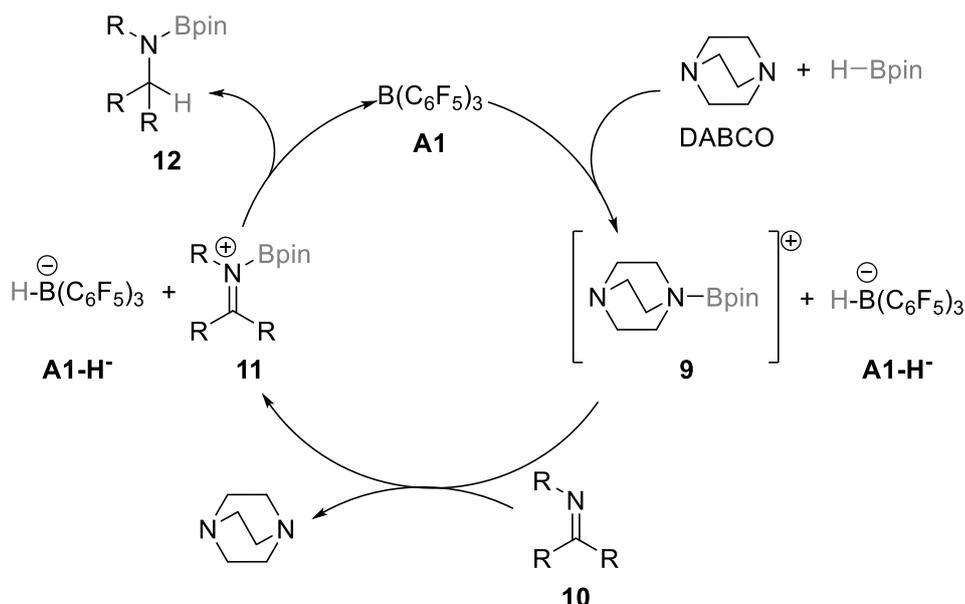
Zuvor konnten CRUDDEN *et al.* zeigen, dass ein klassisches LEWIS-Addukt aus **A1** und 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) in der Lage war Hydroborierungsreaktionen von Iminen und Benzonitril (PhCN, **5a**, Schema 13) mit HBpin zu katalysieren.^[14]



Schema 13: Hydroborierung von Benzonitril mit einem LEWIS-Addukt als Katalysator.^[14]

Eine Untersuchung des Mechanismus der Hydroborierung der Imine erfolgte ebenfalls basierend auf der Vermutung, dass die Reaktion \u00e4hnlich der FLP-katalysierten Reaktion verl\u00e4uft. So soll durch **A1** initiiert ein Boreniumion (**9**) aus HBpin und DABCO gebildet werden (Schema 14, rechts). Zwar war die Isolierung dieses Intermediats erfolglos, jedoch konnten analoge Borenium-Salze mit **B4** und Tetra(pentafluorphenyl)borat als Gegenion isoliert werden. Zugleich stimmen die Verschiebungen der isoelektrischen Boreniumionen im ¹¹B-NMR Spektrum \u00fcberein und sie zeigten eine \u00e4hnliche katalytische Aktivit\u00e4t.

Darauf aufbauend wurde ein Mechanismus angenommen (Schema 14). Beginnend damit, dass die starke LEWIS-S\u00e4ure **A1** das Hydrid des HBPin, welches mit DABCO ein Boreniumion (**9**) bildet. Das Boreniumion wiederum reagiert mit einem Imin (**10**) zum aktivierten Iminiumion (**11**) unter R\u00fcckgewinnung der LB und mit dem Hydroborat (**A1-H⁻**) als Gegenion. Schlie\u00dflich wird das Iminiumion zum einfach-borylierten Amin (**12**) durch das Hydrid des Hydroborats **A1-H⁻**, unter R\u00fcckgewinnung des Triarylborans **A1** reduziert.



Schema 14: Postulierter Mechanismus der FLP analogen Hydroborierung von Iminen mit Borenium Borhydrid Salzen.^[14]

F\u00fcr andere FLP wie **A1/ B3** und **A1** mit Diethylether ist ein Gleichgewicht zwischen dem Addukt und dem FLP beschrieben, welches thermisch auf Seite des FLP verlagert werden kann.^[73,141] Die

2. Aktueller Forschungsstand

Hydroborierung von Benzonitril (**5a**) erfolgte zwar erst bei Temperaturen über 100 °C, jedoch katalysiert das FLP Imine bereits bei RT. Folglich ist eine thermische Dissoziation des Addukts in diesem Fall nicht ursächlich für die benötigte hohe Temperatur. Wahrscheinlicher ist die thermisch labile Koordination des Nitrils an die Säure, wie es schon von STEPHAN *et al.* für **A1** und **5a** bekannt ist.^[6,7,57]

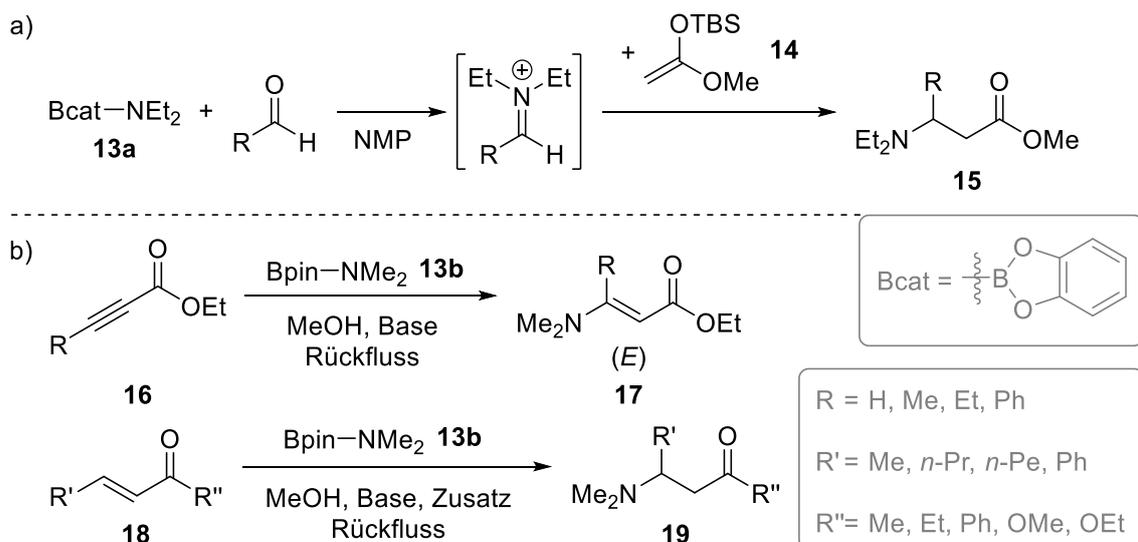
Um die Koordination des LEWIS-Akzeptors zu unterdrücken kann wie bei OESTREICH *et al.* gezeigt eine schwächere LEWIS-Säuren, wie Tris(3,4,5-trifluorphenyl)boran oder Tris(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)boran (**A4**), eingesetzt werden. Somit konnten Imine bereits bei RT und ohne zusätzliche Base hydroboriert werden.^[142] Mit einem schwächeren LEWIS-Akzeptor ist eine Steigerung der Aktivität bei der Hydroborierung von Nitrilen und somit eine Reaktion bei niedrigeren Temperaturen zu erwarten. Wahrscheinlich wird die Koordination des Nitrils an die schwächere LA reversibel oder die korrespondierende stärkere Lewis-Base begünstigt die Hydrid-Übertragung auf das Substrat.

Das aus der Hydroborierung des Nitrils gewonnene Amin hat zwei Boronsäurereste. Anstatt diese Substanz zum Amin zu hydrolysieren und anschließend das freie Amin einzusetzen, wäre eine direkte Umsetzung des diborylierten Amins denkbar. Erste Reaktionen mit mono- und diborylierten Aminen gibt es seit zwar seit 2004, beziehungsweise seit 2012, fanden indes wenig Beachtung.^[143] Diese Verbindungsklasse wird im nächsten Kapitel behandelt.

2.4. Verwendung borylierter Amine

Reaktionen nicht mit Wasserstoff substituierter Aminoborane, die sowohl einfach als auch mehrfach boryliert, sind kaum erforscht. Hauptsächlich wird bei Reaktionen monoborylierter Amine lediglich das Amin übertragen, somit fallen stöchiometrische Mengen an Borsäuren als Nebenprodukt an.^[48,144,145,146] In den folgenden Beispielen (Schema 15) ist das der Fall.

Zuerst veröffentlichten MURAKAMI *et al.* 2004 eine MANNICH-artige Synthese des γ -Aminosäureesters (**15**) in der das monoborylierte Amin *N,N*-Dimethylbenzo[d][1,3,2]dioxaborol-2-amin (**13a**) mit einem Aldehyd zu einem Iminium verwendet wurde (Schema 15 a). Es folgt die Reaktion mit einem Nukleophil, hier gezeigt mit *tert*-Butyldimethylsilylketenacetal (**14**) zum gewünschten Produkt.^[146] Etwa 10 Jahre später entdeckten FERNÁNDEZ *et al.* eine simplere Synthese durch eine stereoselektive reduktive β -Aminierung von α, β -ungesättigten Doppel- und Dreifachbindungen. Bei dieser Herangehensweise werden lediglich zwei Edukte benötigt und es ist eine größere Vielfalt an Substituenten möglich. Wie in Schema 15 b) gezeigt, können so durch die Aminierung von Propiolaten (**16**) *E*-stereoselektiv neue Acrylate (**17**) und durch die Aminierung α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen (**18**) synthetisch bisher unerreichbare γ -Aminoketone (**19**) dargestellt werden.^[144]



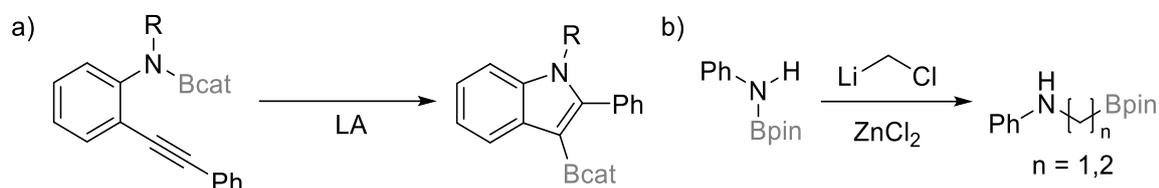
Schema 15: Erste Reaktionen von Aminoborane. a) Mannich-artige γ -Aminosäuresynthese, b) *E*-stereoselektive Synthese Acrylaten und Synthese von γ -Aminoketonen.^[144,146]

Grundsätzlich sind nach den zwölf Prinzipien der grünen Chemie atomökonomische Reaktionen anzustreben,^[147] demnach wäre eine Addition von Aminoborane an ungesättigte Bindungen für eine Bifunktionalisierung, um etwa β -Aminoboronsäuren darzustellen, erstrebenswert.^[148] Dazu wurden bislang zwei Publikationen veröffentlicht.

Zum einen wurde die von starken LEWIS-Säuren katalysierte Indolsynthese (Schema 16 a) durch die Addition von B-N substituierten Aromaten eine C \equiv C-Bindung untersucht,^[149–151] zum anderen die AZAMATTESON-Reaktion (Schema 16b) bei der eine Methyleneinheit in die B-N-Bindung eingefügt wird. Die Reaktion läuft in Gegenwart einer LEWIS-Säure ab, in diesem Beispiel Zink(II)chlorid. Als

2. Aktueller Forschungsstand

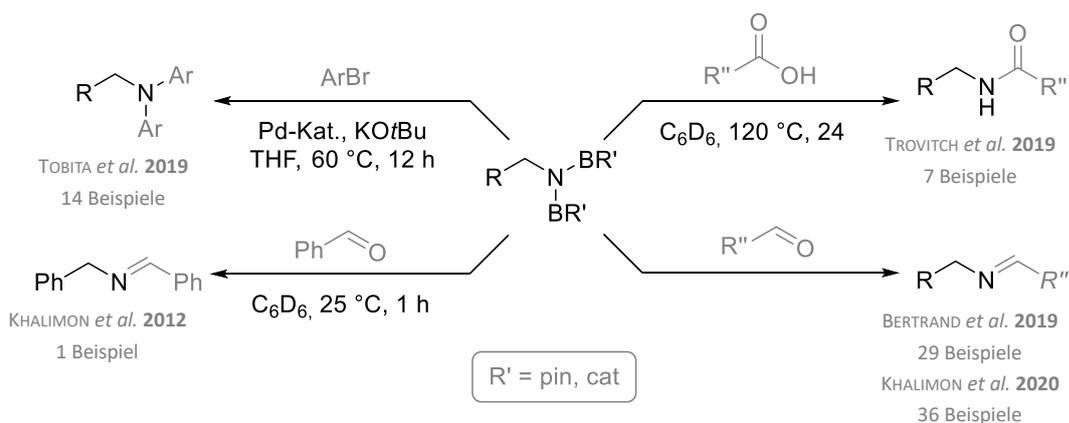
Methylenquelle dient ein mehrfach halogeniertes Methan, wie Dichlormethan, welches zuerst lithiiert und anschließend zum Boramin gegeben wird. In Abhängigkeit vom Halogen der Methylenquelle und der LEWIS-Säure konnten einfache oder zweifache Insertionen erreicht werden.^[152]



Schema 16: Atomeffiziente Reaktionen von Aminoboranen: a) Indolsynthese und b) Aza-MATTESON-Reaktion.^[149–152]

Die Umsetzung diborylierter Amine (**8**), abgesehen von der Hydrolyse zum Amin (**7**), ist bislang in der Forschung wenig behandelt worden. Die bisher untersuchten Reaktionen sind in dem folgenden Schema 17 gezeigt.

Das erste beschriebene Beispiel von KHALIMON und NIKONOV behandelt die Hydroborierung von Benzonnitril mit Katecholboran und einem Molybdän(IV)-Komplex bei RT. Anschließend wurde das so erhaltene diborylierte Amin mit Benzaldehyd zu *N*-Benzylphenylmethanimin umgesetzt.^[143] Von KHALIMON *et al.* und BERTRAND *et al.* folgten weitere Beispiele dieser Reaktion.^[48,153]



Schema 17: Publikationen zur Umsetzung diborylierter Amine.^[48,127,143,153,154]

Auch wenn die klassischen Iminsynthesen der Iminkondensation, des Iminaustauschs und der Iminmetathese seit teilweise schon 160 Jahren bekannt sind,^[155,156] werden mit der neuen Methode selektiv Aldehyde umgesetzt und Ketone reagieren nicht. Zudem ist die Bildung der Aldimine im Reaktionsgemisch irreversibel, da während der Synthese kein Wasser entsteht.^[48,153,155,156]

Erst 2019 beschrieben BAIK und TROVITCH *et al.* die Synthese von Amiden über reaktive Aminanaloga aus der Dihydroborierung von Nitrilen.^[127] Dazu wurde Benzonnitril hydroboriert und anschließend direkt mit Benzoessäure umgesetzt. So konnte das *N*-Benzylbenzamid erhalten werden. Dies ermöglicht eine Ein-Topf-Reaktion vom Nitril zum aktivierten Amin mit anschließender katalysatorfreier Umsetzung der freien Säure zum Amid. Diese Reaktion wurde mit weiteren Carbonsäuren durchgeführt.^[157] Im selben Jahr veröffentlichten TOBITA *et al.* die Hydroborierung von Nitrilen mit HBpin und einem Ruthenium-Katalysator. Wie für die Amidsynthese wurde die darauffolgende Kupplungsreaktion des

diborylierten Amins mit Arylhalogeniden zu tertiären Aminen in Gegenwart eines Palladium-Katalysator als Ein-Topf-Reaktion durchgeführt. Wurde Katecholboran statt Pinakolboran als Hydridquelle genutzt, so wurde das Nitril nur einfach hydroboriert und die *N*-borylierten Imine erhalten.^[154]

Durch ihre, im Vergleich zu unsubstituierten Aminen, höheren Reaktivität und ihrer simplen Herstellung sind die Aminoborane eine vielversprechende Substanzklasse für zukünftige Synthesen.

2. Aktueller Forschungsstand

2.5. Von Radikalen in FLP zu gemischtvalenten Verbindungen

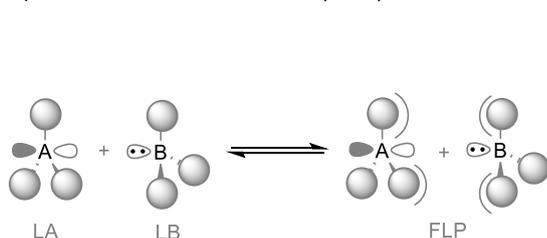
2.5.1. Frustrierte radikalische Paare

Radikale werden als offenschalige Moleküle mit einem ungepaarten Valenzelektron definiert, welches sich entweder in einem lokalen Orbital oder einem konjugierten System befindet. Entsprechende organische Moleküle werden auch organische Radikale genannt.^[158]

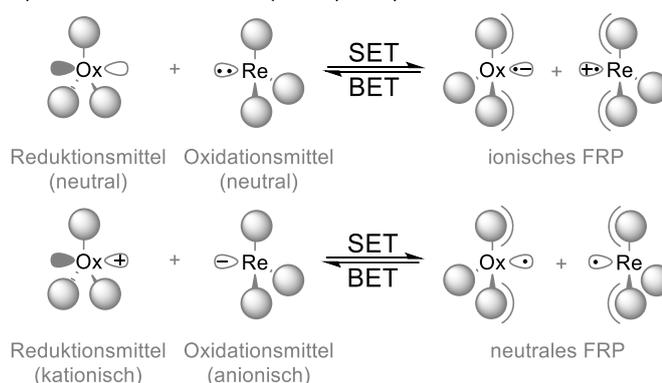
Zu Beginn der FLP-katalysierten H₂-Aktivierung herrschte Einigkeit, dass die H₂-Spaltung heterolytisch abläuft.^[5,60,81,159] Neue Untersuchungen zeigten jedoch bei einigen FLP die Existenz von radikalischen Spezies, welche *frustrierte radikalische Paare* (*frustrated radical pairs*, FRP) genannt werden.^[160,161] Im Gegensatz zu den FLP reagieren bei einem FRP die LEWIS-Säure und -Base miteinander. Durch einen Ein-Elektronen-Transfer (*single electron transfer*, SET) wird ein Elektron von der Base auf die Säure übertragen. LA und LB sind weiterhin sterisch gehindert und rekombinieren nicht zum Addukt, allerdings kann das Elektron zurückübertragen werden (*back electron transfer*, BET).

Die FRP werden weiter in ionische und neutrale FRP aufgegliedert (Schema 18). Bildet sich durch den SET aus den Reaktanden eine geladene Spezies, handelt es sich um ein ionisches FRP. Bilden sich indes ungeladene radikalische Produkte, so wird von einem neutralem FRP gesprochen.

a) Frustriertes Lewis Paar (FLP)



b) Frustriertes Radikalpaar (FRP)



Schema 18: Bildung von a) einem typischen FLP b) einem ionischen und einem neutralen FRP.^[160,162]

Den ersten Nachweis für die Anwesenheit eines Radikals in einem FLP zeigten ERKER *et al.* 2011 bei der Reaktion von Stickoxiden mit monomolekularen FLP. Dort wurde ein Addukt mit Stickstoffmonoxid gebildet.^[67] Später wurde gezeigt, dass dieses Addukt wie andere FLP auch in der Lage ist elementaren Wasserstoff heterolytisch zu spalten.^[163] Im gleichen Jahr der Veröffentlichung des Addukts mit Stickstoffmonoxid, prognostizierten PIERS *et al.* einen SET in subnanomolaren Mengen in dem FLP **A1/B2**.^[164] Die LA **A1** war zuvor schon als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel bekannt und daher folgten die meisten Nachweise potentieller FRP mit dieser LA.^[165] In Abbildung 7 sind experimentell nachgewiesene FRP gezeigt, welche durch den SET aus FLP entstanden sind. Die Bildung der Radikale kann mit steigendem energetischem Aufwand durch einen thermischen und einen photochemischen SET, sowie durch photochemische Bindungsspaltung erfolgen.^[160] Bis 2020 wurde für FRP ausschließlich von einem

thermischen SET ausgegangen. Lediglich der substratunterstützte SET mit Tetrachlor-*p*-benzoquinon als Substrat bildete eine Ausnahme.^[162,166–168]

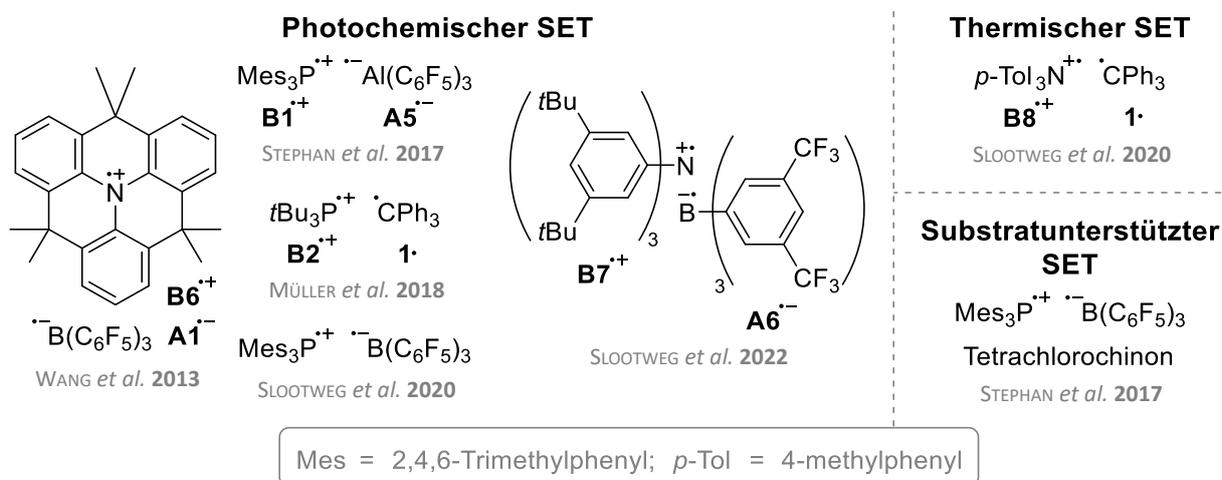


Abbildung 7: FRP welche durch SET in FLP gebildet wurden.^[15,162,166–168]

Erst 2020 entdeckten SLOOTWEG *et al.*, dass der SET von FLP mit Boranen als LA in den meisten Fällen photoinduziert ist.^[168] Ein photoinduzierter SET in FLP wurde hauptsächlich beobachtet, wenn die energetische Differenz zwischen der Elektronenaffinität der LA und der Ionisierungsenergie der LB gering ist und so die Energie des Lichts für eine Anregung und somit einen SET genügt.^[15,169] Für einen thermischen SET muss die Energiedifferenz zwischen freien FLP und den Radikalen kleiner sein. So gelang ein thermischer SET zwischen dem Tritylkation zu **1[•]** mit den Basen **B1** bzw. **B8**.^[168]

Wie bei der FLP-katalysierten Hydrierung in Kapitel 2.2.3 diskutiert wurde ist auch in diesem Fall die Bildung eines EC für einen intermolekularen SET und folglich für die Bildung eines FRP notwendig. Dieser EC zwischen der LB, als Elektronendonor, und der LA, als Elektronenakzeptor, kann folglich als Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex (EDA) betrachtet werden, wie schon 1952 durch MULLIKEN *et al.* beschrieben.^[168,170] SLOOTWEG *et al.* zeigten, dass die FLP **A1/B1** und **A1/B2** einen EDA bilden, in welchem ein durch sichtbares Licht induzierten SET unter der Bildung eines hochreaktiven FRP erfolgt.^[168] Wegen des zeitnahen Rücktransfers des Elektrons (*back electron transfer*, BET) im FRP diffundieren die Radikale zu langsam, um einen stabilen EDA-Komplex zu bilden und wodurch die für eine weitere radikalische Reaktion nötigen FRP transient sind.^[162,166,169] Daraus schlussfolgerten SLOOTWEG *et al.*, dass die Bildung des FRP aus **A1** und **B2** wahrscheinlich nicht ursächlich für bis dato FLP-katalysierte Folgereaktionen ist.^[162,168,171]

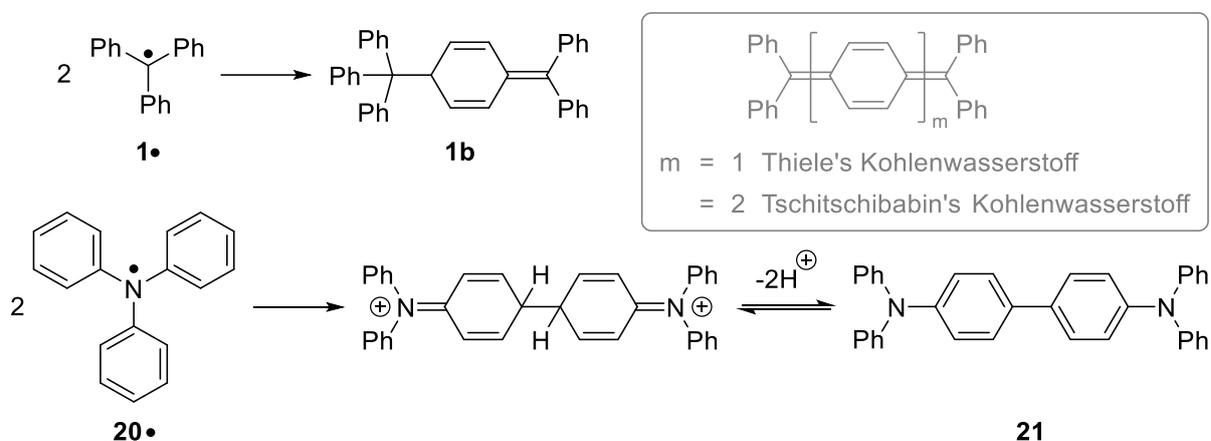
Um eine Anwendung für FRP zu ermöglichen, muss die Lebenszeit der Radikale verlängert werden, demnach das Radikal stabilisiert werden. Generell wird bei Radikalen zwischen kinetischer Stabilität, auch Persistenz, und thermodynamisch Stabilität, meist einfach Stabilität genannt, unterschieden.^[172] Die Lebensdauer des Opponenten der kinetischen Stabilität, der transienten Spezies, ist kleiner 10^{-3} s. Persistente Radikale besitzen oftmals ein zentrales Heteroatom, wie Sauerstoff im 2,2,6,6-

2. Aktueller Forschungsstand

Tetramethylpiperidinyloxy, auch bekannt als TEMPO.^[172] Klassischerweise erfolgt die Stabilisierung durch Mesomerie, sterische Effekte, den induktiven Effekt oder Hyperkonjugation.^[173]

2.5.2. Gemischtvalente Verbindungen

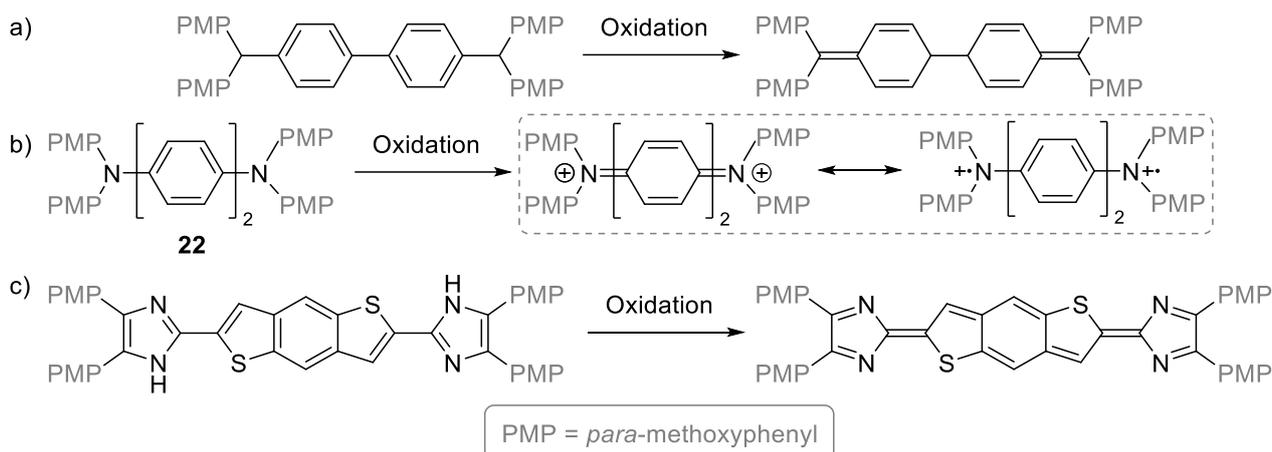
Das Tritylradikal (**1•**) ist stabiler als die zuvor diskutierten Triarylborane. Somit wird bei der Bildung der FRP eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Radikale, nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs von LE CHATELIER.^[167] Diese Verschiebung auf Produktseite entspringt der GOMBERG-Radikal-Reaktion, einer irreversiblen und in diesem Fall unsymmetrischen Dimerisierung von **1•** (Schema 19, oben). Statt des FRP liegt so das Dimer **1b** und das aus der LB entstandene Radikalkation vor.^[28,167,168,172] Analog neigen in *para*-Position unsubstituierte Triarylaminradikale (**20•**) zur irreversiblen Dimerisierung. Wegen der hohen Spindichte in *para*-Position erfolgt diese oxidative Kupplung regioselektiv an dieser Stelle. Nach der Kupplung erfolgt eine zweifache Deprotonierung, wobei N⁴,N⁴,N^{4'},N^{4'}-Tetraphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin (**21**) gebildet wird.^[174-176]



Schema 19: Trityl-Radikal **1•** und die Dimerisierung zu **1b** (oben). Die Dimerisierung von **20** zu **21** (unten) und die analogen Kohlenwasserstoffe (in grau) nach THIELE und TSCHITSCHIBABIN.^[174-178]

In Schema 19 sind die gebildeten chinoiden Dimere, **1a** und das protonierte **19**, zu sehen, welche den Kohlenwasserstoffen von THIELE und TSCHITSCHIBABIN gleichen.^[174-178] Für elektronische Anwendungen interessant sind vor allem die konjugierten und heterocyclische N- und S-Derivate wegen ihrer kleinen Bandlücke und höheren Stabilität.^[179,180,181] So können triarilierte Aminradikale durch Substituenten in *para*-Position stabilisiert werden.^[182] Beispiele solcher chinoider Strukturen mit Radikal-stabilisierenden *para*-Methoxyphenyl-Substituenten (PMP) sind in Schema 20 gezeigt. Darunter ist der ausgiebig untersuchte Kohlenwasserstoff a), das Bis(triarylamin)-Derivat (**22**) b), sowie ein viel versprechendes Thiophenderivat.^[181,183,184] Für das **22** von WANG *et al.* war die Bandlücke so gering, dass der thermische Übergang von einem Singulett-Zustand mit ausschließlich gepaarten Valenzelektronen (*closed-shell*) in den Triplett-Zustand mit ungepaarten Elektronen (*open-shell*) schon bei RT möglich war. (Schema 20 b) Gleichgewicht).^[185] Solche diradikalischen Strukturen können luft- und wärmostabil sein und sind daher als Halbleiter geeignet.^[186]

2. Aktueller Forschungsstand



Schema 20: Oxidation chinoider Derivate a) mit Kohlenwasserstoffen; b) mit Stickstoff und c) mit Schwefel und Imidazol.^[179,184] Bei b) im Kasten: closed-shell und open-shell-Valenzstrukturen.

Neben einer vollständigen Oxidation tetraarylierter Benzoldiamine zum Iminchinoid, wie in der Gleichgewichtsreaktion in Schema 20 b) gezeigt, ist auch eine teilweise Oxidation zum Monoradikal möglich (Abbildung 8, rechts). Derartige Moleküle mit verbrückten Redox-Zentren werden gemischtvalente Verbindungen (*mixed valence compounds*, MVC) genannt. Sie haben ihren Ursprung in der anorganischen Chemie. Anfänglich handelte es sich um mit Liganden verbundene Übergangsmetall-Redox-Zentren mit unterschiedlichen Oxidationsstufen, wie dem bekannten CREUTZ-TAUBE-Komplex (Abbildung 8, links) an dem ein intramolekularer Ladungstransfer über die Ligandenbrücke zwischen den Metallzentren und somit eine elektronische Äquivalenz gezeigt wurde.^[187,188] Später erfolgte eine Verallgemeinerung der Definition, so dass organische MVC mit ausgedehnten π -Elektronen-Systemen als Brücke ebenfalls unter dem Begriff zusammengefasst wurden.^[189] Solch ein interner Ladungsübergang finden in organischen und anorganischen MVC statt.

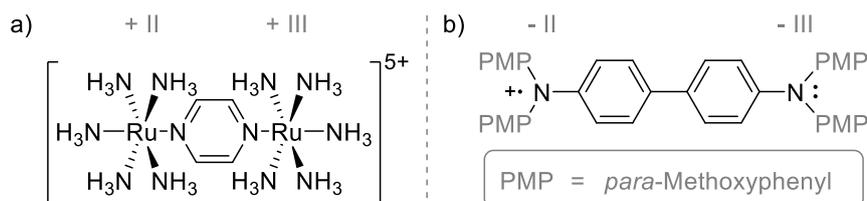
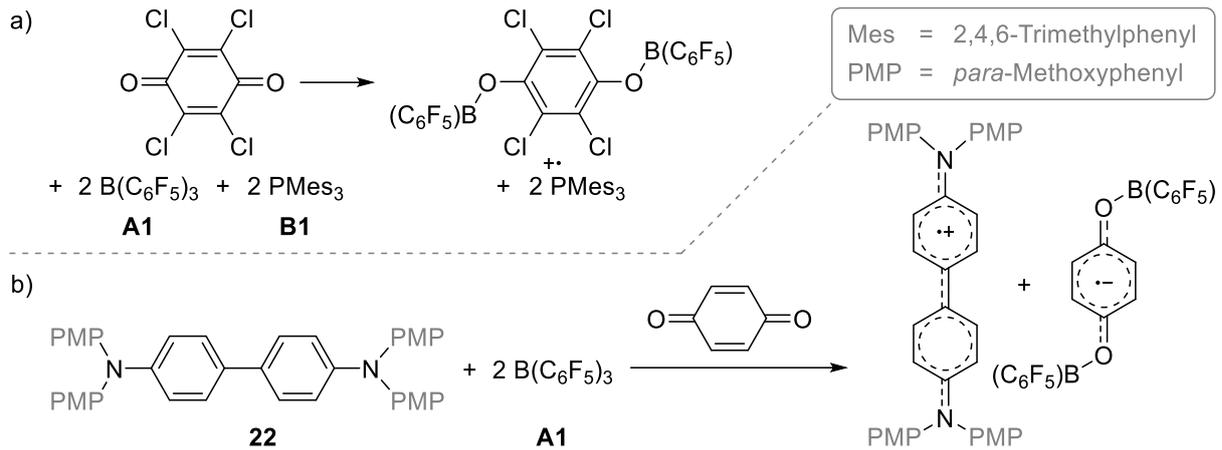


Abbildung 8: Gemischtvalente Verbindungen a) der anorganische CREUTZ-TAUBE-Komplex und b) das organische Aryldiaminradikal **22**. Oberhalb der Strukturen stehen die Oxidationszahlen für das Ruthenium und die Stickstoffe.^[17,187,188]

MVC mit stabilen, freien Radikalionenpaaren sind in der Definition den FRP ähnlich. Bei der Synthese durch eine Redox-Reaktion entstehen radikalische, ungeladene oder geladene Paare. Die Ähnlichkeit ist in Schema 21 gezeigt mit a) dem Ansatz von STEPHAN *et al.* ein FRP, aus der Säure **A1** und Base **B1**, mit Tetrachlor-*p*-benzoquinon abzufangen und b) der Synthese stabiler Radikalpaare von WANG *et al.* mit **A1** und **22** als LB mit Benzoquinon. In beiden Fällen reagieren zwei LA Moleküle mit einem Chinon und es werden radikal-kationische triarylierte Amine bzw. Phosphane gebildet.^[162,190]



Schema 21: a) FRP **A1/B1** mit Tetrachlorbenzochinon abgefangen, b) Radikalpaar gebildet aus Benzochinon, **3** und **22**.^[162,190]

Der Einsatz organischer MVC in elektronisch, molekularen Anwendungen ist zusätzlich attraktiv unter dem Aspekt, dass eine Planarität zwischen den Redox-Zentren einen intramolekularen ET begünstigt.^[17,191,192] Damit kann zum Beispiel in monoradikalischen Derivaten von **22** als MVC-Modellsysteme der Elektronen- und Ladungstransfers in organischen Leuchtdioden und Solarzellen erklärt werden. Andererseits können die Derivate von **22** aufgrund dieser Eigenschaften auch als Kathodenmaterial für Batterien verwendet werden.^[193]

Weitere Anwendung finden stabile Radikale als Polarisationsmittel in Elektronenspinresonanz (*electron spin resonance*, EPR)- und Kernspinresonanz (*nuclear spin resonance*, NMR)-Messungen. Zuerst wurde dies TEMPO nachgewiesen, worauf weitere auf TEMPO basierende Radikale und Biradikale folgten.^[194] Nachteilig an Radikalen ist die im Vergleich zu bisherigen implementierten, gängigen Methoden abnehmende Signalverstärkung, sowohl mit steigender Magnetfeldstärke, als auch mit steigender Frequenz der Rotation im magischen Winkel (*magic angle spinning*, MAS). Bis vor kurzem wurde davon ausgegangen, dass die durch die Radikale entstehende Kreuzpolarisierung ausschließlich in Lösung oder leitfähigen Feststoffen messbar ist.^[195] Erst 2014 wurde durch GRIFFIN *et al.* ein Overhauser-DNP von 1,3-Bisdiphenylen-2-phenylallylradikal (BDPA), einer MVC, in einem isolierende Feststoff gemessen.^[196] PYLAEVA *et al.* erklärten diese bis dahin einzigartige experimentelle Beobachtung mit einer Spin-Übertragung vom BDPA-Radikal auf die isolierende Matrix. Diese außerordentliche Analyse lässt vermuten, dass andere gemischtvalente Verbindungen eine Anwendung als Polarisationsmittel in isolierenden Festkörper-NMR finden werden.^[18]

2. Aktueller Forschungsstand

3. Publikationen

Diese kumulative Dissertation basiert auf drei, von öffentlichen Journalen begutachteten und dort publizierten Zeitschriftenaufsätzen, mit zwei Erstautorenschaften, sowie ein Zeitschriftenaufsatz mit substanziellem Anteil. Die jeweiligen Autorenbeiträge sind in den Kapiteln der Publikationen genannt und basieren für den experimentellen Part auf der Aufteilung nach CRediT (*Contributor Roles Taxonomy*).

1. a) B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch, C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme, A. Hansen, J. Paradies, *Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202308752. DOI: 10.1002/anie.202308752
 b) B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch, C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme, A. Hansen, J. Paradies, *Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*, *Angew. Chem.* **2023**, 135, e202308752. DOI: 10.1002/ange.202308752
2. B. Sieland, A. Hoppe, A. J. Stepen, and J. Paradies, *Frustrated LEWIS Par-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenum Catalysis*, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 3143-3148. DOI 10.1002/adsc.202200525
3. a) A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, and S. Pylaeva, *Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15371-15375. DOI: 10.1002/angie.202103215
 b) A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, and S. Pylaeva, *Gemisch-valente Verbindungen als polarisierende Mittel für die dynamische Kern-Overhauser-Polarisation in Festkörpern*, *Angew. Chem.* **2021**, 133, 15499-15503. DOI: 10.1002/ange.202103215

Sämtliche beigefügten Informationen (*supporting information, SI*) der einzelnen Publikationen enthalten Synthesetechniken und -Methoden, Informationen zu Reagenzien und Materialien, Charakterisierungsmethoden und -Ergebnisse. Für bekannte Verbindungen ist die Literatur zum Vergleich angegeben. Es sind die für die entsprechende Publikation nötigen Spektren literaturbekannter und neuer Substanzen angegeben. Die Charakterisierung der Substanzen ist schriftlich zusammengefasst und die verlangten Abbildungen der jeweiligen Spektren beigefügt.

In den folgenden Kapiteln folgt auf die jeweilige Publikation die dazugehörigen unterstützenden Angaben (*supporting information, SI*). Aufgrund des großen Umfangs sind zwei Seiten der SI auf einer Seite Arbeit zusammengefasst. Die Veröffentlichungen und SI können unter der DOI der Publikationen online abgerufen werden.

3. Publikationen

3.1. *Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*

In diesem Projekt konnten erstmals genau bestimmte, thermodynamische Potentiale der Assoziation von frustrierten LEWIS Paaren (FLP) in Lösung beschrieben werden. Diese Annäherung von LA und LB begünstigt die Bildung eines Begegnungskomplex (EC). Für einen Nachweis der Annäherung wurden triarylierte Amine, Borane und Phosphane mit verschiedenen Alkylgruppen als Dispersionsenergiedonoren (DED) substituiert und charakterisiert. Anschließend wurde anhand der Kombination verschiedener LEWIS Säuren (LA) und Basen (LB) systematisch der Einfluss der DED untersucht, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen. Aufgrund der Verwendung von Molekülen mit gleichem Grundgerüst kann die Perturbation allein auf die DED-Substituenten und das Zentralatom reduziert werden. Die bestimmten Lewis-Aziditäten und Basizitäten zeigten, dass es schwache LA und LB sind und die LONDON-Dispersionswechselwirkungen (LDF) überwiegen sollten. ^1H - ^1H Kern-OVERHAUSER-Effekt NMR Spektren lassen auf einen intermolekularen Austausch schließen. Mittels ^{31}P -NMR-Titration bei variierenden Temperaturen konnten die Assoziationskonstanten und die resultierenden thermodynamischen Potentiale (ΔG , ΔH und ΔS) für die Assoziation von fünf FLP bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Anziehung der LA und LB ausnahmslos exergonisch war und mit steigendem sterischem Anspruch der Substituenten steigt. Die LDF war schließlich so stark, dass das FLP mit den größten DED, hier *tert*-Butyl-Gruppen, so stark assoziierte, dass die Löslichkeit rapide sank und sich spontan Kristalle der Addukte, mit statistischer Anordnung von FLP im Kristallgitter bildeten. Dadurch war die NMR-Titration mit exakten absoluten Werten nicht möglich. Allerdings konnten ergänzend alle Assoziationskonstanten der FLP mittels Diffusions-geordneter NMR-Spektroskopie (DOSY) bestimmt werden. Die DOSY-Ergebnisse bestätigten den Trend der NMR-Titration für alle FLP. Unterstützend erfolgten umfangreiche, auf der Dichtefunktionaltheorie basierende, quantenchemische Berechnungen für die Annäherung der LA und LB zu den Addukten. Diese wurden mit bisher unerreichter Präzision durchgeführt. Sie bestätigen die experimentellen Ergebnisse, dass die Anziehung zwischen LA und LB im FLP mit steigender Anzahl an Atomen in den DED zunimmt. Darüber hin hinaus ist auch in den Berechnungen die LDF die treibende Kraft der Assoziation der FLP, die einen möglichen Begegnungskomplex stabilisiert.

Die Veröffentlichung mit dem Titel „*Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*“ wurde vollständig und unverändert von B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch, C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme, A. Hansen und J. Paradies verwendet mit der Genehmigung von Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, *62*, e202308752 und Angew. Chem. **2023**, *135*, e202308752. Es handelt sich um einen Open-Access-Artikel der durch eine Creative Commons Attribution License lizenziert ist. Die Lizenzbedingungen sind online einsehbar unter: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Die folgende Tabelle führt alle Autoren und ihre einzelnen experimentellen Beiträge oder die Beteiligung durch Berechnungen auf.

Tabelle 1: Autorbeiträge für den experimentellen Teil der Publikation "Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs".

Autor	Beitrag des Autors
B. Sieland	Datenkuration, experimentelle Durchführung, formale Analyse, Konzeptualisierung, Projektadministration, Review, Validierung, Visualisierung
M. Stahn	Quantenmechanische Berechnungen
R. Schoch	Röntgenstrukturanalyse (Datenkuration, formale Analyse)
C. Daniliuc	Röntgenstrukturanalyse (Datenkuration, formale Analyse)
S. Spicher	Quantenmechanische Berechnungen
S. Grimme	Quantenmechanische Berechnungen
A. Hansen	Quantenmechanische Berechnungen
J. Paradies	Fördermittelakquise, Konzeptualisierung, Methodik, Mentoring, Originalmanuskript, Projektadministration, Ressourcen, Review, Supervision, Validierung, Visualisierung

Lewis Pairs
Dispersion Energy-Stabilized Boron and Phosphorus Lewis Pairs

 Benedikt Sieland[†], Marcel Stahn[†], Roland Schoch, Constantin Daniliuc, Sebastian Spicher,
 Stefan Grimme, Andreas Hansen,^{*} and Jan Paradies^{*}

Abstract: An isostructural series of boron/phosphorus Lewis pairs was systematically investigated. The association constants of the Lewis pairs were determined at variable temperatures, enabling the extraction of thermodynamic parameters. The stabilization of the Lewis adduct increased with increasing size of the dispersion energy donor groups, although the donor and acceptor properties of the Lewis pairs remained largely unchanged. This data was utilized to challenge state-of-the-art quantum chemical methods, which finally led to an enhanced workflow for the determination of thermochemical properties of weakly bound Lewis pairs within an accuracy of 0.6 to 1.0 kcal mol⁻¹ for computed association free energies.

Only recently, a deeper understanding of London dispersion interactions by quantum chemical and preparative experiments has provided answers to fundamental questions in molecular chemistry.^[1] For example, the exceptional stability of *all-meta-tBu* hexaphenylethane (**1–1**) in contrast to the unstable parent hexaphenylethane was explained by extensive attractive dispersion interactions of the *tBu* groups.^[2] Computational studies revealed that there is not only an ethane-type equilibrium structure as global mini-

mum with an exceptionally long C–C bond of 1.67(3) Å, but also a local energy minimum which corresponds to the weakly dispersion energy donor-bound dimer of trityl radicals, here denoted by (**1**)₂ (Scheme 1a).

The crucial role of the aliphatic substituents as stabilizing dispersion energy donors (DEDs) has been established for several other hexaphenylethane derivatives.^[4] Structural similarities may be drawn to frustrated Lewis pairs (FLPs)^[5] and their Lewis adducts, although these species mostly are of closed-shell electronic character (Scheme 1b). Both an unquenched reactivity of the FLP and the formation of an encounter complex^[6] provide the setup e.g. for the heterolytic splitting of molecular hydrogen (H₂).^[7] Crucial for FLP reactivity is the formation of the encounter complex through the subtle interplay of many, formally weak attractive and repulsive interactions. The association of the archetype FLP consisting of B(C₆F₅)₂/P(2,4,6-Me₃-C₆H₂)₃ (**2a/3a**) was found to be slightly endergonic characterized by the free energy of association at 298 K (ΔG^o₂₉₈) of 0.4 ± 0.2 kcal mol⁻¹,^[6c] although stabilizing polar H–F interactions are present.

[*] B. Sieland,[†] Dr. R. Schoch, Prof. Dr. J. Paradies
 Department of Chemistry, Paderborn University
 Warburger Strasse 100, 33098 Paderborn (Germany)
 E-mail: paradies@mail.upb.de

M. Stahn,[†] Prof. Dr. S. Grimme, Dr. A. Hansen
 Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institute for Physical and
 Theoretical Chemistry, University of Bonn
 Beringstrasse 4, 53115 Bonn (Germany)
 E-mail: hansen@thch.uni-bonn.de

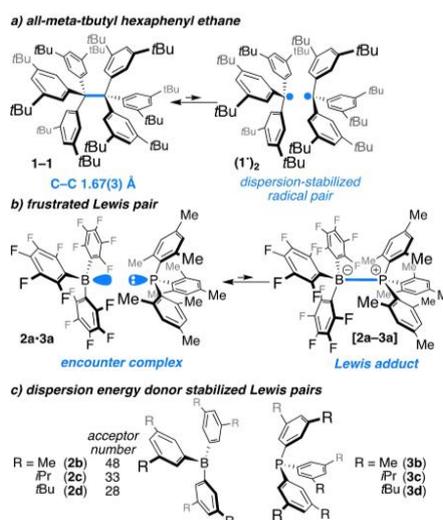
Dr. C. Daniliuc
 Organic Chemistry Institute, Westfälische Wilhelms-Universität
 Münster
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Germany)

Dr. S. Spicher
 BASF SE, RGQ/SQ—B1
 Carl-Bosch Straße 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (Germany)

[†] These authors contributed equally to this work

© 2023 The Authors. Angewandte Chemie published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

Angew. Chem. **2023**, e202308752 (1 of 5)



Scheme 1. a) Dispersion energy donor-stabilized *all-meta-tBu*-substituted hexaphenylethane; b) equilibrium of a frustrated Lewis pair and its Lewis adduct; c) conceptual approach to the stabilization of B/P-derived Lewis pairs including acceptor numbers^[8] for the boranes.

© 2023 The Authors. Angewandte Chemie published by Wiley-VCH GmbH

However, when taking into account the large stabilization of (1–1) DEDs and the structural similarity to triaryl phosphane/triaryl borane FLPs (compare Scheme 1a–c), the formation of an encounter complex predominantly through dispersion interactions is feasible. Only recently, Slootweg et al. introduced *t*Bu-groups into intermolecular FLPs based on triarylboranes and triarylaminines in order to achieve efficient electron transfer but thermodynamic parameters were not studied in detail by experimental nor computational methods.^[8] However, only joined computational and experimental studies can provide the necessary interface to improve both the quantum mechanical methods and the desired molecular properties. In this light, high-level quantum chemistry in combination with reliable experimental data is of utmost importance for advancing the theoretical and molecular understanding.

We selected a series of alkyl-substituted triaryl boranes and phosphanes to study the DED stabilization of Lewis adducts (Scheme 1c). The six compounds were characterized by NMR spectroscopy, and the Lewis acidity of the boranes and the *s*-character of the lone pair of the phosphorus were probed by the Gutmann-Beckett method and by the $^1J_{P,Se}$ coupling constant of the corresponding phosphane selenides, respectively (see Supporting Information for details). The fact that the $^1J_{P,Se}$ coupling constants of the phosphane selenides are nearly identical at 749 Hz shows that the donor capacity of these phosphanes is unaffected by the peripheral substituents. In contrast, the Lewis acidity of the borane (2b–d) decreases (smaller acceptor number) when increasing the size of the DED (compare Scheme 1c).

The interaction of equimolar mixtures of all nine combinations of borane (2b–d) and phosphane (3b–d) were studied in solution (0.1 to 0.05 M in C_6D_6) by ^{31}P NMR spectroscopy (see Supporting Information for details), revealing Lewis acid/Lewis base interactions through differences in chemical shift in comparison to the pure compounds. This picture was substantiated by $\{^1H,^1H\}$ nuclear Overhauser enhancement spectroscopy (NOESY) experiments showing intermolecular cross peaks with characteristics of chemical exchange (see Supporting Information, Figures S78–91) and supporting the idea of reversible Lewis adduct formation.^[9] Furthermore, the Lewis adducts 2b·3b, 2b·3d and 2d·3d were characterized by X-ray diffraction (Figure 1).

All three DED-stabilized Lewis adducts feature the staggered conformation in the solid state similar to 1–1, whereas the molecular structure of $B(C_6F_5)_3/PPH_3$ exhibits an eclipsed conformation stabilized by the H–F/CH– π interaction.^[11] Counterintuitively, the dative P–B bond lengths of 2.102(9) Å (2b·3b), 2.072(3) Å (2b·3d) and 2.109(9) Å (2d·3d) are significantly shorter than in comparable structures with fluorinated boranes and uncongested phosphanes like $Ph_3P-B(C_6F_5)_3$ (2.181 Å) or (3,5-Me₂-C₆H₃)₃P–B(4-H-C₆F₄)₃^[11] (2.172 Å). This may result from the significant interaction of the DEDs, leading to smaller P–B bond lengths. Such a phenomenon is considered to be responsible for the exceptionally small intermolecular H–H distance of 1.566(5) Å in (3,5-di-*t*buthylphenyl)methane.^[13] The *i*Pr-substituted borane 2c proved extremely difficult to

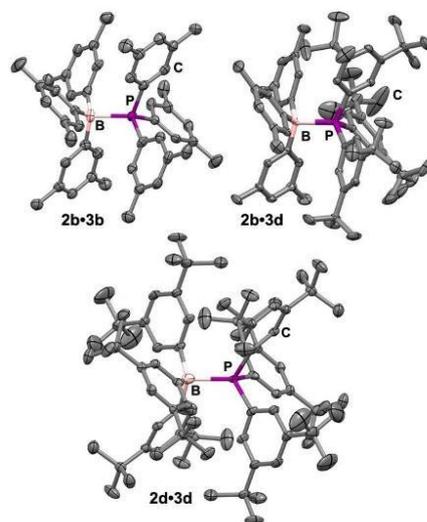


Figure 1. Molecular structures of 2b·3b, 2b·3d and 2d·3d (hydrogen atoms were omitted for clarity); selected P–B distances: 2b·3b: 2.102(9) Å, 2b·3d: 2.072(3) Å and 2d·3d: 2.109(9) Å.^[10]

synthesize, unstable and also very challenging for quantum chemical methods, so that we decided to continue our studies with the methyl and *t*Bu derivatives 2b and 2d. In contrast to the 1H NMR spectra (resonance overlaps or severe line broadening), the ^{31}P NMR spectra were suitable for the determination of the association constant (K_a) by titration in a temperature range of 284 K to 303 K, which ultimately allowed the extraction of thermodynamic parameters by van 't Hoff analysis (Table 1; see Supporting Information for details, Figure S11–12, Table S31). The association is exothermic for all Lewis pairs, as indicated by the determined enthalpy of association (ΔH°) ranging from -8.0 kcal mol⁻¹ to -10.2 kcal mol⁻¹ (Table 1, entries 1–5).

Table 1. Thermodynamic parameters of Lewis pair association determined by ^{31}P NMR titration.^[a]

Entry	DED ^[b]	Lewis pair	ΔH° [kcal/mol]	ΔS° [cal/mol]	ΔG°_{298} [kcal/mol]
1	102	2b/3b	-8.9 ± 0.3	-29.2 ± 1.0	-0.2 ± 0.6
2	138	2b/3c	-10.2 ± 0.1	-25.3 ± 0.5	-2.6 ± 0.3
3	156	2b/3d	-9.6 ± 0.1	-21.8 ± 0.3	-3.1 ± 0.2
4	156	2d/3b	-8.5 ± 0.1	-19.4 ± 0.3	-2.7 ± 0.1
5	192	2d/3c	-8.0 ± 0.3	-14.7 ± 1.0	-3.6 ± 0.6
6 ^[d]	210	2d/3d	-16.1 ± 1.0	-44.4 ± 3.5	-2.8 ± 2.1 (-4.7) ^[d]

[a] Average of two independent measurements; [b] sum of atoms in ligands of the Lewis pair; [c] determined by DOSY NMR; [d] extrapolated from plot of ΔG°_{298} vs. DED atom number in Lewis pair (see SI, Figure S92).

The difference in Lewis acidity of **2b** and **2d** is only marginally reflected in ΔH° determined by titration (entries 1–5). The ΔH° for Lewis pairs containing **2b** (acceptor number,^[3] AN=48) are only marginally more negative than for Lewis pairs containing **2d** (AN=28), whereas the electron pair donor ability of the phosphane remained constant. The entropy of association (ΔS°) is for all Lewis pairs negative and becomes continually less negative with increasing size of the DED (Table 1, entries 1–5), counterbalancing the negative ΔH° . Based on the calculated ΔG°_{298} , the association becomes more exergonic with increasing size of the DED, which thus must be attributed to the increasing dispersion energy donor ability of the phosphane and borane substituents. As a result of the increases in dispersion interactions, the free energies are negative and reach up to $-3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the formation of **2d·3c**. Unfortunately, the large binding constant paired with the very low solubility of **2d·3d** prohibited the analysis of this adduct by NMR titration. However, for lack of alternatives, we utilized the determination of K_a by diffusion ordered spectroscopy (DOSY) NMR, keeping in mind that this method is associated with a large error. We reevaluated all six Lewis pairs with the aim of substantiating the previously obtained data from the NMR titrations (see SI, table S31). Based on this method as well, increasing the size of the DED stabilizes the Lewis adducts and maximizes for the *all-meta-t*-Bu-system **2d·3d** in a ΔG°_{298} of $-2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

The results of the NMR experiments are the basis for a detailed quantum chemical investigation. The standard approach for modeling the association of FLPs involves starting from gas phase geometries at 0 K and comparing the corresponding association energies or individual contributions thereof, such as the dispersion energy.^[6] Computational studies, especially ones that include free energies of association, are rare for FLPs,^[6a,14] and thermostistical corrections and solvation contributions are usually calculated using a protocol that starts from the gas phase geometries at 0 K. This was also our starting point, but, whereas geometries were described at the PBEh-3c^[15] level after a CREST^[16] conformer search with GFN2-xTB^[17] that provided B–P bond lengths very similar to those in the crystal structure (see Supporting Information Table S37), but the calculated ΔG°_{298} with these geometries were clearly too exergonic compared to the measured values (Table S32). Furthermore, the experimentally observed trend of stronger association with increasing ligand size, due to enhanced dispersion interactions, was not reproduced either. To resolve this apparent contradiction, the accuracy of the electronic gas phase energy calculation was first assessed by comparing the density functional theory (DFT) interaction energies for several, known well-performing functionals to accurate local coupled cluster (“DLPNO-CCSD(T1)/CBS”)^[19] values (see Table S34). The dispersion contributions were also investigated in detail. They show the expected trend, with a high correlation of dispersion interactions and DED atoms. As expected for DED-stabilized Lewis pairs, the intermolecular D4^[20] dispersion energy significantly contributes to the overall ΔG°_{298} with values as large as $-59.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ for **2d·3d** (depending on

the tested functional). However, all of these investigations did not result in a better description of the association free energies.

We therefore suspected a wrong geometry due to an insufficient description of dynamic effects (especially a too-short B–P bond length) as the main cause for the too exergonic ΔG°_{298} values calculated with the standard approach, using equilibrium (optimized) molecule geometries.^[8,14d] Due to partial quenching of the dispersion interactions by solvation interactions^[21] and dynamic effects (298 K instead of 0 K), the actual (solvated) geometries and P–B distances at finite temperatures are expected to differ from the equilibrium and from the crystal structure geometries. Because modeling by molecular dynamics (MD) was not feasible (see SI), we had to resort to a static approach. A more advanced approach for conformational sampling and efficient DFT-refinement is the “CRENSO” workflow,^[22] which allows the usage of larger initial ensembles and more accurate DFT methods.^[23] The CRENSO workflow, while still being a static approach, uses a combination of advanced sampling techniques and a refinement with the r²SCAN-3c^[24] DFT composite method, which also performed well in our evaluation of interaction energies, to obtain thermally populated ensemble averages in solution (for more details see SI). Only with this refined workflow, we could achieve a good agreement of the calculated ΔG°_{298} with the experimentally determined ones. This is probably mainly due to the better conformer sampling, which led to structures that better reproduce the actual geometries in solution at room temperature, even if the P–B bond lengths still tends to correspond to that in the crystal structure (cf. Table 2, Figure 2). For even higher accuracy, however, explicit consideration of dynamic effects via MD simulations would be required, which would then presumably lead to elongated P–B bonds. However, this approach was not feasible in terms of computational effort for these large systems.

Notably, the slightly reduced bond B–P bond length in **2b/3d** compared to **2b/3b** was reproduced. This may be caused by a delicate balance between repulsive and attractive interactions in **2b/3d** because the electronic properties of the phosphanes are nearly identical as evidenced by the identical $^1J_{\text{P,Sc}}$ coupling constants and the identical highest occupied molecular orbital (HOMO) energies.^[18]

Energetically, the ΔG°_{298} values are nearly on point with the experimental values (Table 3), which may be attributed to the rigorous sampling and the refinement of the conformer ensembles at finite temperature in solvation, and therefore already includes significant parts of the missing

Table 2: Boron-phosphorus distances in Å of the final calculated geometries with r²SCAN-3c after advanced conformer sampling in comparison with the experimental values.

	2b/3b	2b/3d	2d/3b	2d/3d
B – P calc	2.103	2.084	2.103	2.077
B – P exp	2.102(9)	2.072(3)	–	2.109(9)

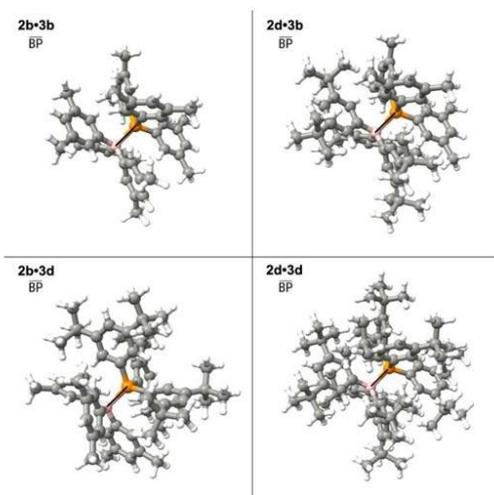


Figure 2. Geometries with r^2 SCAN-3c after advanced conformer sampling of the lowest-lying conformers of **2b·3b**, **2d·3b**, **2b·3d** and **2d·3d** Lewis pairs.

Table 3: Comparison of experimentally obtained free energies of association of Lewis pairs with the calculated ones; energies in kcal mol^{-1} (*extrapolated, compare Supporting Information Figure S90).

Contribution	2b/3b	2b/3d	2d/3b	2d/3d
DED ^[a]	102	156	156	210
ΔE	−24.9	−31.2	−31.7	−37.2
ΔG_{mRRHO}	19.7	20.5	20.4	19.3
ΔG_{soln}	4.4	6.8	9.2	12.1
$\Delta G_{\text{assoc,calc}}$	−0.8	−3.9	−2.0	−5.8
$\Delta G_{\text{assoc,exp}}$	−0.2 ± 0.6	−3.1 ± 0.2	−2.7 ± 0.1	−4.7*

[a] Sum of atoms in the ligands of the boron and phosphorus.

contributions in contrast to the initial GFN2-xTB/PBEh-3c approach.

However, the used solvation models were typically developed for small, relatively rigid organic molecules and are, therefore, of limited accuracy for the here investigated large and flexible systems, which marks these good results quite unexpected. While the overall trend is replicated almost perfectly, considering the complexity of the problem and excepting the ΔG°_{298} of **2d/3b**, the calculated stability of the investigated Lewis pair is still slightly overestimated. We attribute this to the fact that the dynamic effects on the geometry are still not fully accounted for within the employed workflow. Only the ΔG°_{298} of **2d/3b** shows a minor inconsistency from the expected trend using this system. To better comprehend this cause, we examined the individual contributions to the ΔG°_{298} as a function of the number of DED atoms and found an irregularity in the solvation-free energy contribution. This can be attributed to

an inaccurate description of the non-electrostatic contributions to the ΔG_{soln} by the employed solvation model.^[25] Implicit solvation of bulky complexes is still a challenge for modern solvation models, for which, however, no better option is yet available.

In summary, we systematically investigated the association of six isostructural Lewis pairs that differed only by their dispersion energy donors. Joined synthetic and computational experiments determined the exergonic association of the boron- and phosphorus-centered Lewis pairs within an accuracy of 0.5 to 1.0 kcal mol^{-1} . In general, the association becomes more exergonic with the increasing number of atoms in the dispersion energy donors within the Lewis pair, and is unaffected by changes to the electron pair donor/acceptor properties of the phosphane and borane. The experimentally determined association constants and derived thermodynamic parameters were utilized for the great challenge of developing a quantum chemical workflow for the calculation of weakly bound Lewis pair complexes. Solvation contributions have a significant impact on the stability of Lewis pairs. Furthermore, dynamic effects, such as the B–P bond elongation of weakly bound Lewis pairs in solution are highly important for the accurate energy description by density functional theory, which is impossible to be captured through a solely static approach. However, by employing state-of-the-art workflows, that use advanced sampling and the refinement of the conformer ensembles at finite temperature with modern DFT functionals, combined with the Boltzmann averaging of the thermally populated ensemble, a large part of these missing contributions can be fathomed, and the free energy of association of complicated systems were very accurately calculated. Incorporating these findings into future investigations will enhance the accuracy and robustness of studies in frustrated Lewis pair chemistry.

Acknowledgements

The German Research Foundation (DFG) is gratefully acknowledged for financial support (PA 1562/15-1). Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: Boron · Density Functional Theory · Lewis Pair · Phosphane · Thermodynamic Parameters

[1] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296.

© 2023 The Authors. Angewandte Chemie published by Wiley-VCH GmbH

- [2] a) S. Rösel, C. Balestrieri, P. R. Schreiner, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 405–410; b) S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639–12642.
- [3] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Chem. Monthly* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [4] S. Rösel, J. Becker, W. D. Allen, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14421–14432.
- [5] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; for recent reviews see: b) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosafieri, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592–3612; c) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170–183; d) J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 283–294; e) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20002–20014; f) J. Paradies, *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 821–834; g) M. Ghara, H. Mondal, R. Pal, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 4561–4582.
- [6] a) A. R. Jupp, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10681–10689; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; c) L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112–115.
- [7] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; b) T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425–4437.
- [8] F. Holtrop, C. Helling, M. Lutz, N. P. van Leest, B. de Bruin, J. C. Slootweg, *Synlett* **2022**, *33*, A–G.
- [9] The corresponding isostructural triaryl amino derivatives displayed no intermolecular NOESY NMR interactions and were therefore not further considered in this study; see Supporting Information for details, figures S84–89).
- [10] CDC numbers: 2247791 (**2b**–**3b**); 2255773 (**2d**–**3d**); 2255774 (**2b**–**3d**); 2255775 (**2b**) and 2255776 (**2d**).
- [11] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [12] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3647–3654.
- [13] S. Rösel, H. Quanz, C. Logemann, J. Becker, E. Mossou, L. Cañadillas-Delgado, E. Caldeweyher, S. Grimme, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7428–7431.
- [14] a) G. Skara, B. Pinter, J. Top, P. Geerlings, F. De Proft, F. De Vleeschouwer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5510–5519; b) G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 865–873; c) T. Wang, G. Kehr, L. Liu, S. Grimme, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4302–4305; d) L. L. Zeonjuk, N. Vankova, A. Mavrandonakis, T. Heine, G. V. Rösenthaller, J. Eicher, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17413–17424.
- [15] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107–054119.
- [16] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [17] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [18] H. M. Senna, D. V. Deubelb, P. E. Blöchl, A. Togni, G. Frenking, *J. Mol. Struct.* **2000**, *506*, 233–242.
- [19] a) J. Gorges, S. Grimme, A. Hansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 28831–28843; b) C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134101–134113.
- [20] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [21] a) T. T. Duignan, C. J. Mundy, G. K. Schenter, X. S. Zhao, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5401–5409; b) R. Pollice, F. Fleckenstein, I. Shenderovich, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14281–14288.
- [22] a) M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735; b) S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 4039–4054.
- [23] For examples see: M. Stahn, S. Grimme, T. Salthammer, U. Hohm, W.-U. Palm, *Environ. Sci. Process. Impacts* **2022**, *24*, 2153–2166.
- [24] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064103.
- [25] A more detailed investigation of this can be found in the Supporting Information.

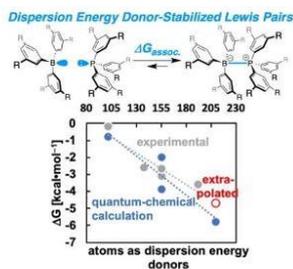
Manuscript received: June 21, 2023
Accepted manuscript online: July 10, 2023
Version of record online: July 19, 2023

Zuschriften

Lewis Pairs

B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch,
C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme,
A. Hansen,* J. Paradies* — e202308752

Dispersion Energy-Stabilized Boron and
Phosphorus Lewis Pairs



The association constants of triaryl boron- and triaryl phosphorus-derived Lewis pairs equipped with dispersion energy donors were determined at various temperatures. The extracted thermodynamic parameters were used to challenge state-of-the-art quantum mechanical methods and led to the development of an efficient workflow to calculate constants for weakly bound Lewis pairs.

Supporting Information

Dispersion energy stabilized boron and phosphorous Lewis pairs

Benedikt Sieland,^[a] Marcel Stahn,^{[a],[b]} Roland Schoch,^[c] Constantin Daniluc,^[c] Sebastian Spicher,^[d] Stefan Grimme,^[b] Andreas Hansen,^{*[b]} Jan Paradies^{*[a]}^[a] B. Sieland, Dr. R. Schoch, Prof. Dr. J. Paradies
Department of Chemistry
Paderborn University
Warburger Strasse 100, Paderborn, 33098 (Germany)

E-mail: paradies@mail.upb.de

^[b] M. Stahn, Dr. A. Hansen, Prof. Dr. S. Grimme
University of Bonn
Theoretical Chemistry, Institute for Physical and Theoretical Chemistry
Beiringstrasse 4, Bonn, 53115 (Germany)
E-mail: hansen@tho.uni-bonn.de^[c] Dr. C. Daniluc
Chemistry Institute
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, Münster, 48149 (Germany)^[d] Dr. S. Spicher
BASF SE, RQ/SQ - BT
Carl-Bosch Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (Germany)

These authors contributed equally

Inhalt

1. General information.....	3
1.1. Synthesis and techniques.....	3
1.2. Reagents and materials.....	3
1.3. Characterization.....	3
2. Synthesis.....	6
2.1. Synthesis of tris(3,5-di- <i>iso</i> -propylphenyl)borane (2c).....	6
2.2. Synthesis of tris(3,5-dimethylphenyl) borane (2b).....	7
2.3. Synthesis of tris(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl) borane (2d).....	8
2.4. Synthesis of tris(3,5-di- <i>iso</i> -propylphenyl) phosphine (3c).....	8
2.5. Synthesis tris(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl) phosphine (3d).....	9
2.6. Synthesis tris(3,5-dimethylphenyl) amine (A1).....	9
2.7. Synthesis tris(3,5-di- <i>iso</i> -propylphenyl) amine (A2).....	10
2.8. Synthesis tris(3,5- <i>tert</i> -butylphenyl) amine (A3).....	10
3. Determination of Lewis-acidity and Lewis basicity.....	11
4. General procedure for NMR titrations.....	11
4.1. NMR data from titration of phosphanes with boranes.....	13
4.2. Association constants from NMR titration.....	20
4.3. Determination of thermodynamic parameters from van't Hoff Plot.....	22
5. General procedure for DOSY experiments.....	23
5.1. Diffusion coefficients of pure substances determined by DOSY NMR.....	23
5.2. Model for the determination of Lewis pair association constants.....	24
5.3. Diffusion coefficients of Lewis pairs determined by DOSY NMR.....	25
5.4. Thermodynamic data determined by DOSY NMR experiments.....	32
6. Comparison of thermodynamic parameters determined by ³¹ P NMR titration and DOSY experiments.....	36
7. NMR spectra.....	37
7.1. NMR spectra of pure substances.....	37
7.2. NMR spectra of Lewis pairs.....	63
7.3. NOESY spectra of Lewis pairs.....	70
8. Crystal structures.....	84
9. Computational Details.....	91
10. References.....	101

(2.50 ppm for ^1H NMR, 77.1 ppm for ^{13}C NMR), respectively. The ^1H NMR, ^{15}N NMR, ^{19}F NMR and ^{31}P NMR spectra were referenced to $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, NH_3 , 85% H_3PO_4 and CFCl_3 , respectively. All coupling constants (J) are absolute values and are expressed in Hertz (Hz). The spectra were analysed according to first order and the descriptions of the signals include: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet, dd=doublet of doublets, etc. Exact assignment of signals was done under consideration of ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{15}N -HMBC and DEPT135 spectra. The following abbreviations were used: CH_3 =primary (RCH_3), CH_2 =secondary (R_2CH_2), CH =tertiary (R_2CH), C_q =quaternary (R_4C), H_w =aromatic hydrogen.

Thin layer chromatography (TLC)

All TLC were carried out on silica coated aluminium plates with UV-indicator (purchased from MERCK, silica gel 60 F254). The TLC plates were analysed by UV-light ($\lambda=254\text{ nm}$) or stained either with aqueous potassium permanganate solution (KMnO_4 , 1.5 g), K_2CO_3 (10.0 g), NaOH (10 %), 1.5 mL) and H_2O (200 mL) or with Henssian stain ($\text{Ce}(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)_6$ (1.0 g), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10.0 g), conc. H_2SO_4 (20 mL), H_2O (180 mL)) followed by development in a hot air stream.

X-ray single crystal structure analysis

Single crystal X-ray data of **2b-3d** and **2d-3d** were collected using a *BRUKER AXS three-cycle-diffractometer* equipped with a *SMART APEX area detector*. The data were recorded at 130 K with graphite-monochromated MoK_α radiation ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$). Crystallographic data of **2b** and **3d** were measured on a single crystal diffractometer *BRUKER D8 Venture Photon III* system equipped with a micro focus $\text{Mo } \mu\text{S tube}$ (MoK_α , $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) (used for **3d**) and a micro focus $\text{Cu } \mu\text{S tube}$ (CuK_α , $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$) (used for **2b**) as well as a MX mirror monochromator at 120 K. The frames were integrated with the *BRUKER SAINT* software package using a narrow-frame algorithm. Data were corrected for absorption effects using the multi-scan method (SADABS). The structure was solved using the *BRUKER SHELXTL* software package and refined by full-matrix least squares based on F^2 .^[1] As far as possible, the refinement of non-H-atoms was carried out anisotropic. The structures **2b-3d** and **2d-3d** exhibit significant disorder due to rotation of tert-butyl-groups whose carbon atoms could therefore partially not be treated anisotropically. The hydrogen positions were derived from geometrical reasons – except hydrogens of methyl groups. They were located from Fourier map using HFIX 137 by SHELXL. All hydrogen atoms were refined at idealized positions riding on the carbon atoms with isotropic displacement parameters $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ resp. $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ and C-H bond lengths of 0.93-0.96 \AA . All CH_3 hydrogen atoms were allowed to rotate but not to tip.

Data sets for compound **2b-3b** were collected with a Bruker D8 Venture CMOS diffractometer. Programs used: data collection: APEX3 V2016.1-0; cell refinement: SAINT V8.37A; data reduction: SAINT V8.37A; absorption correction, SADABS V2014.7-0; structure solution SHELXT-2015;^[1] structure refinement SHELXL-

- 54 -

1. General information

1.1. Synthesis and techniques

All moisture and/or oxygen sensitive reactions were conducted in oven dried glassware under an inert, dry and O_2 -free, atmosphere (Argon 5.0, Air liquid) employing SCHLENK line techniques or in a glovebox by GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK. Solvents were removed either by a rotation evaporator or for moisture and oxygen sensitive substances by using a nitrogen cooling trap. NMR-scale experiments were carried out in Teflon cap sealed J YOUNG NMR tubes. Molecular sieves were activated at 300 °C under vacuum and stored under inert atmosphere.

1.2. Reagents and materials

All commercially available reagents were purchased from ABCR, ALFA Aesar, FLUORCHEM or TCI CHEMICALS and used as received without further purification unless stated otherwise. Deuterated solvents were purchased from DEUTERO, degassed by 3 freeze-pump-thaw-cycles and stored under inert atmosphere over 3 \AA respectively 4 \AA molecular sieves. Solvents for reactions and air or moisture sensitive substances were bought as HPLC-grade ($\geq 99\%$) from Carl Roth, transferred into STRAUSS flask equipped with a J YOUNG-type Teflon valve, degassed with 3 freeze-pump-thaw cycles and stored over 3 \AA respectively 4 \AA molecular sieves. Solvents for flash chromatography were either used as received (analytical or HPLC grade) or purified by distillation (technical grade). Hydrogen gas (6.0) was purchased from Air Liquide and purified through a gas purifier from JOHNSON MATTHEY Model HIG 35XL.

1.3. Characterization

Mass spectrometry (MS)

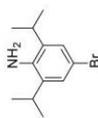
Mass spectra were recorded on a WATERS SYNAPT 2G mass-spectrometer (electrospray ionization-ESI) with a quadrupole-TOF analyzer. The intensity is normalized to the basis signal as 100 %. The molecular fragments are addressed as the ratio between mass and charge (m/z), the intensities as a percentage value relative to the intensity of the base signal (100 %). The abbreviation $[\text{M}]^+$ refers to the molecule-ion.

Nuclear magnetic resonance (NMR)

NMR spectra were recorded on BRUKER AV 300 (300 MHz), BRUKER AV500 (500 MHz) or a BRUKER Ascend 700 (700 MHz) spectrometer. Samples in the first two devices were measured either in the spinning mode (normal tubes) or non-spinning mode (J YOUNG tubes). On the BRUKER Ascend 700 all spectra were measured in the non-spinning mode. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethyl silane (TMS). The spectra were referenced to the residual proton signal of the CD_2Cl_2 (5.32 ppm for ^1H NMR, 53.8 ppm for ^{13}C NMR), CDCl_3 (7.26 ppm for ^1H NMR, 77.2 ppm for ^{13}C NMR), CD_2Cl_2 (5.32 ppm for ^1H NMR, 53.84 ppm for ^{13}C NMR), C_6D_6 (5.91 ppm for ^1H NMR, 74.2 ppm for ^{13}C NMR), C_6D_6 (7.16 ppm for ^1H NMR, 128.1 ppm for ^{13}C NMR), C_6D_6 (2.08 ppm for ^1H NMR, 20.43 ppm for ^{13}C NMR), $\text{DMSO-}d_6$

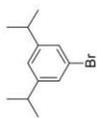
- 53 -

2. Synthesis

2.1. Synthesis of tris(3,5-di-*iso*-propylphenyl)borane (**2c**)1-Bromo-3,5-di-*iso*-propylbenzene-4-amine (**S1**)

The procedure was modified from literature.^[6] In a 1 L three-necked flask with dropping funnel a solution of 2,6-di-*iso*-propylaniline (17.37 g, 98 mmol, 1 equiv.) in DCM (500 mL) was cooled to 0 °C. A solution of Br₂ (17.23 g, 5.5 mL, 1.1 equiv.) in DCM (45 mL) was added dropwise and after complete addition stirred for 30 min at RT. The reaction was terminated by the addition of saturated Na₂SO₃-solution (150 mL) and stirred vigorously for another 30 min. Once the layers were separated, the organic layer was washed with NaOH (2x 50 mL, 0.5 M) and water (100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed under reduced pressure. 1-Bromo-3,5-di-*iso*-propylbenzene-4-amine was obtained as a slightly brownish oil (25.00 g, >99 %), which was stored under inert conditions and exclusion of light.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.11 (s, 2H, H_{ar}); 3.37 (br, 2H, NH₂); 2.88 (sept, ³J_{H-H}=6.9 Hz, 2H, CH); 1.25 (d, ³J_{H-H}=6.8 Hz, 12H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 303K, δ [ppm]): 139.4 (C_{ar}); 134.8 (CNH₂); 125.9 (CH_{ar}); 111.4 (C_{ar}); 28.2 (CH); 22.4 (CH₃); HRMS (EI, [m/z]): calc. [M+H]⁺ 255.0623, found [M+H]⁺ 255.0602. The NMR data is in agreement with literature.^[6]

1-Bromo-3,5-di-*iso*-propylbenzene (**S2**)

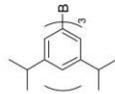
Procedure was done according to literature.^[7] In a 500 mL round-bottom flask a solution of water (216 mL) and conc. HCl (54 mL) was cooled to 0 °C. 1-Bromo-3,5-di-*iso*-propylbenzene-4-amine (**S1**, 29.0 g, 113.2 mmol) was added dropwise to prevent aggregation, then NaNO₂ (19.527 g, 283.0 mmol, 2.5 equiv.) was added in portions. After the addition was completed the reaction mixture was stirred at RT for 60 min. Then H₃PO₄ (50 %; 134 mL, 10.8 equiv.) was added and stirred for 2 d at RT. The mixture was extracted with Et₂O (3x 100 mL) and the combined organic layer was washed with NaOH (100 mL, 2 M) and water (100 mL), dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. First, the crude product was distilled (1•10⁻³ mbar, BP 48-49 °C) and further purified by column chromatography (silica, CH/EE 20:1, R_f=0.81), dried under reduced pressure and stored over 4 Å molecular sieves. A colourless oil was received (21.0 g, 77 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.19 (d, ⁴J_{H-H}=1.6 Hz, 2H, H_{ar}); 7.00 (t, ⁴J_{H-H}=1.5 Hz, 1H, H_{ar}); 2.86 (sept, ³J_{H-H}=6.9 Hz, 2H, CH); 1.25 (d, ³J_{H-H}=6.9 Hz, 12H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 303K, δ [ppm]): 151.2 (C_{ar}); 127.0 (CH_{ar}); 123.8 (CH_{ar}); 122.5 (C_{ar}); 34.2 (CH); 24.0 (CH₃); HRMS (EI, [m/z]): calc. [M+H]⁺ 240.0514, found [M+H]⁺ 240.0403.

The NMR data is in agreement with literature.^[7]

2015^[4] and graphics, XP^[5] R-values are given for observed reflections, and wR² values are given for all reflections.

X-ray crystal structure analysis of 2b•3b : A colorless, prism-like specimen of C₂₆H₃₄BP, approximate dimensions 0.070 mm x 0.073 mm x 0.230 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured on a single crystal diffractometer Bruker D8 Venture Photon III system equipped with a micro focus tube Mo Kα (λ = 0.71073 Å) and a MX mirror monochromator. A total of 612 frames were collected. The total exposure time was 5.10 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a narrow-frame algorithm. The integration of the data using a monoclinic unit cell yielded a total of 38696 reflections to a maximum θ angle of 25.03° (0.84 Å resolution), of which 7187 were independent (average redundancy 5.384, completeness = 99.8%, R_{int} = 10.53%, R_{sig} = 7.53%) and 5229 (72.76%) were greater than 2σ(I²). The final cell constants of *a* = 19.258(2) Å, *b* = 12.9255(13) Å, *c* = 16.8152(17) Å, β = 102.760(3)°, volume = 4082.3(7) Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 4115 reflections above 2σ(I) with 4.815° < 2θ < 48.24°. Data were corrected for absorption effects using the Multi-Scan method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.879. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.9780 and 0.9930. The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group C2, with Z = 4 for the formula unit, C₂₆H₃₄BP. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F² with 483 variables converged at R1 = 5.73%, for the observed data and wR2 = 15.41% for all data. The goodness-of-fit was 1.086. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 0.236 e/Å³ and the largest hole was -0.227 e/Å³ with an RMS deviation of 0.053 e/Å³. On the basis of the final model, the calculated density was 1.095 g/cm³ and F(000), 1448 e. The B1 and P1 atoms were found disordered over two positions in the asymmetric unit. Several restraints (SADI, SAME, ISOR and SIMU) were used in order to improve refinement stability. Crystallographic data have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre assigned to deposition numbers CCDC 2247791 (**2b•3b**); 2255773 (**2d•3d**); 2255774 (**2b•3d**); 2255775 (**2b**) and 2255776 (**2d**). Copies are available free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk.

tris(3,5-di-*iso*-propylphenyl) borane (**Zc**)

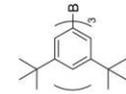
In a 500 mL-Schlenk flask with rubber septum a solution of 3,5-di-*iso*-propylphenylbromide (**S2**, 9.670 g, 3.05 equiv.) in THF (250 mL, 0.16 M) was cooled to -78°C . To this solution *n*-BuLi (16.00 mL, 2.5 M in hexanes, 3.04 equiv.) was added dropwise. While keeping the temperature at -78°C the solution was stirred additional 60 min, then BCl₃ (13.2 mL, 1.0 M in heptane, 1 equiv.) was added dropwise still holding the temperature at -78°C . After stirring the suspension overnight at RT, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was extracted with toluene (30 mL). The solvent was removed under reduced pressure. The viscous oil was diluted with pentane, CIMe₂SiH (1.5 mL, 1 equiv.) was added, and the mixture stirred for several hours. The suspension was filtered, the residue washed with warm pentane and the solvent was reduced until solid phase occurred. After crystallization over the weekend, the colourless solid was filtered under vacuum and washed with pentane (2x 2 mL). The product was received as a colourless solid (101 mg, 1 %).

¹H NMR (700 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 7.77 (d, ³J_{HH}=1.3 Hz, 6H, H_{ar}); 7.35 (s, 3H, H_{ar}); 2.85 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 6H, CH); 1.23 (d, ³J_{HH}=6.9 Hz, CH₃); ¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆, 303K, δ [ppm]): 69.8 (br.); ¹³C NMR (176 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 148.3 (C_q); 144.9 (C_q); 135.9 (CH_{ar}); 128.9 (CH_{ar}); 35.1 (CH); 24.7 (CH₃); HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 494.4078, found [M]⁺ 494.4094.

2.2. Synthesis of tris(3,5-dimethylphenyl) borane (**Zb**)

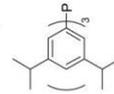
In a 250 mL-Schlenk flask with rubber septum a solution of 3,5-dimethylphenylbromide (**S2**, 9.670 g, 3.05 equiv.) in THF (250 mL, 0.16 M) was cooled to -78°C . To this solution *n*-BuLi (16.00 mL, 2.5 M in hexanes, 3.04 equiv.) was added dropwise. While keeping the temperature at -78°C the solution was stirred additional 60 min, then BCl₃ (16.0 mL, 1.0 M in toluene, 1 equiv.) was added dropwise while the flask was swung manually to mix the viscous reaction mixture thoroughly. After stirring the suspension overnight, the cooling bath was removed, and the solution stirred for additional 3 h at RT. The solvent was removed under reduced pressure and the residue extracted with hot heptane (3x 50 mL). While reducing the solvent a colourless solid was formed, which was filtered and washed with cold pentane. After recrystallization from pentane a colourless solid (1.36 g, 26 %) was obtained.

¹H NMR (700 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 7.51 (s, 6H, H_{ar}); 7.03 (s, 3H, H_{ar}); 2.18 (s, 18H, CH₃); ¹¹B NMR (224 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 68.4 (br.); ¹³C NMR (176 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 145.4 (C_q); 137.2 (CH_{ar}); 137.0 (C_q); 133.7 (C_{ar}); 21.9 (CH₃); HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 326.2200, found [M]⁺ 326.2055. NMR data is in agreement with literature.^[8]

2.3. Synthesis of tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl) borane (**2d**)

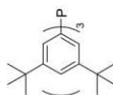
In a 500 mL-Schlenk flask with rubber septum a solution of 3,5-di-*tert*-butylphenylbromide (12.50 g, 46.5 mmol, 3.1 equiv.) in THF (310 mL, 0.15 M) was cooled to -78°C . To this solution *n*-BuLi (18.60 mL, 46.5 mmol, 2.5 M in hexanes, 3.1 equiv.) was added dropwise. While keeping the temperature at -78°C the solution was stirred additional 60 min. Then BCl₃ (15.0 mL, 15.0 mmol, 1.0 M in heptane, 1.0 equiv.) was added dropwise still holding the temperature at -78°C . After stirring the suspension overnight at RT, the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was extracted with toluene (4x 20 mL), the solvent removed and again extracted but with hot heptane (4x 20 mL). After reducing the solvent to approximately 15 mL, trimethylchlorosilane (2.5 mL) was added. The suspension was filtrated and washed with pentane. A colourless solid (3.31 g, 39 %) was obtained.

¹H NMR (700 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 8.03 (d, ³J_{HH}=2.0 Hz, 6H, H_{ar}); 7.86 (dd, ⁴J_{HH}=2.0 Hz, 3H, H_{ar}); 1.33 (s, CH₃); ¹¹B NMR (160 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 70.9 (br.); ¹³C NMR (176 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 150.1 (C_q); 144.3 (C_q); 134.7 (CH_{ar}); 126.1 (CH_{ar}); 35.4 (C_q); 32.1 (CH₃); HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 578.5017, found [M+H]⁺ 578.500.

2.4. Synthesis of tris(3,5-di-*iso*-propylphenyl) phosphine (**3c**)

In a 500 mL-Schlenk flask with rubber septum a solution of 3,5-di-*iso*-propylphenylbromide (4.220 g, 3 equiv.) in THF (150 mL, 0.1 M) was cooled to -78°C . To this solution *n*-BuLi (**S2**, 7.00 mL, 2.5 M in hexanes, 3equiv.) was added dropwise. After complete addition, the mixture was -78°C for 60 min. Then PCl₃ (1 equiv.) was added dropwise -78°C and the cooling bath was removed. After stirring the suspension overnight at RT, the reaction was terminated by addition of brine/water (2:1, 100 mL). The aqueous layer was extracted with Et₂O (3x 30 mL), the combined organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. Recrystallization from EtOH (10 mL) and column chromatography (oxidation on silica occurred, therefore the purification was performed with flash column chromatography, silica 20g, CH/EE 10:1, R_f=0.88) furnished a colourless solid (936.6 mg, 31 %).

¹H NMR (700 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 7.41 (dd, ³J_{HH}=7.9 Hz, ⁴J_{HH}=1.6 Hz, 6H, H_{ar}); 7.05 (s, 3H, H_{ar}); 2.69 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 6H, CH); 1.12 (d, ³J_{HH}=7.1 Hz, 36H, CH₃); ¹³C NMR (176 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 149.5 (d, J_{CP}=7.0 Hz, C_q); 139.2 (d, J_{CP}=11.6 Hz, C_q); 130.3 (d, J_{CP}=19.0 Hz, CH_{ar}); 125.8 (CH_{ar}); 34.9 (CH); 24.5 (CH₃); ³¹P NMR (283 MHz, C₆D₆, 303K, δ [ppm]): -3.371; HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 515.3807, found [M+H]⁺ 515.3785.

2.5. Synthesis tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl) phosphine (**3d**)

This reaction was performed according to the literature of Monobz.^[9] In a 250 mL-Schlenk flask with rubber septum a solution of 3,5-di-*iso*-propylphenylbromide (2.423 g, 3 equiv.) in THF (70 mL, 0.1 M) was cooled to -78 °C. To this solution *n*-BuLi (3.6 mL, 2.5 M in hexanes, 3equiv.) was added dropwise and the mixture was stirred for 60 min at -78 °C. Then PCl₃ (0.28 mL, 1 equiv.) was added dropwise keeping the temperature at -78 °C. After removal of the cooling bath and stirring the suspension over night at RT, the solvent was removed under reduced pressure. The work up was performed under inert conditions. A degassed solution of conc. H₂SO₄ (1 mL) in H₂O (10 mL) and DCM (10 mL) was added to the solid residue. The aqueous layer was extracted with DCM (2x 10 mL), the combined organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. After two recrystallizations from EtOH (20 mL and 10 mL) provided a colourless solid (604 mg, 35 %).

¹H NMR (700 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 7.57 (dd, ³J_{HH}=8.0 Hz, ⁴J_{HH}=1.8 Hz, 6H, H_{ar}); 7.52 (t, ⁴J_{HH}=1.7 Hz, 3H, H_{ar}); 1.23 (s, 54H, CH₃); ¹³C NMR (176 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 150.8 (d, ³J_{CP}=6.6 Hz, C_q); 138.2 (d, ³J_{CP}=11.3 Hz, C_q); 128.6 (d, ²J_{CP}=19.9 Hz, CH_{ar}); 122.4 (CH_{ar}); 34.9 (C_t); 31.4 (CH₃); ³¹P NMR (283 MHz, C₆D₆, 298K, δ [ppm]): -2.66; HRMS (ESI+) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 599.4746, found [M+H]⁺ 599.4767.

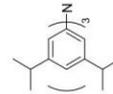
The NMR data is in agreement with literature.^[9]

2.6. Synthesis tris(3,5-dimethylphenyl) amine (**A1**)

This reaction was performed according to literature of Buchwald.^[11] In a 20 mL crimp vial with magnetic stir bar 3,5-dimethylphenylbromide (1.850 g, 10 mmol, 1 equiv.), Pd₂(dba)₃ (91.5 mg, 0.1 mmol, 0.01 equiv.), X-Phos (238.4 mg, 0.5 mmol, 0.05 equiv.) and NaOtBu (1.346 g, 14 mmol, 1.4 equiv.) were given. Then ammonia (15 mL, 0.5 M, 7.5 mmol, 0.75 equiv.) was added and the mixture stirred at 80 °C for 5 h. After cooling to RT, the reaction was quenched with ethyl acetate, the mixture filtrated over Celite and the solvent removed under reduced pressure. Purification was done by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/DCM 98:2, R_f=0.25). The product was received as a colourless solid (480.2 mg, 44 %).

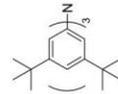
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 6.71 (s, 6H, H_{ar}); 6.68 (s, 3H, H_{ar}); 2.24 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 303K, δ [ppm]): 148.5 (C_q); 139.0 (C_q); 124.6 (CH_{ar}); 122.5 (CH_{ar}); 21.7 (CH₃); ¹⁵N NMR (71 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 98.6; HRMS (EI, [m/z]): calc. [M+H]⁺ 330.2222, found [M+H]⁺ 330.2248.

The NMR data is in agreement with literature.^[11]

2.7. Synthesis tris(3,5-di-*iso*-propylphenyl) amine (**A2**)

This reaction was performed analogous to literature of Buchwald.^[11] In a 10 mL crimp vial with magnetic stir bar 3,5-di-*iso*-propylphenylbromide (**52**, 241.1 mg, 1 mmol, 1 equiv.), Pd₂(dba)₃ (92 mg, 0.01 mmol, 0.01 equiv.), X-Phos (23.8 mg, 0.05 mmol, 0.05 equiv.) and NaOtBu (134.6 mg, 1.4 equiv.) were given. Then ammonia in 1,4-dioxane (1.5 mL, 0.5 M, 0.75 mmol, 0.75 equiv.) was added and the mixture stirred at 80 °C for 5 h. After cooling to RT, the reaction was quenched with ethyl acetate, the mixture filtrated over Celite and the solvent removed under reduced pressure. Purification was done by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/DCM 98:2, R_f=0.38). The product was received as a colourless solid (84.6 mg, 51 %).

¹H NMR (700 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 6.79 (d, ⁴J_{HH}=1.5 Hz, 6H, H_{ar}); 6.69 (s, 3H, H_{ar}); 2.78 (sept, ³J_{HH}=6.9 Hz, 6H, CH); 1.18 (d, ³J_{HH}=7.0 Hz, 36H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 149.3 (C_q); 147.8 (C_q); 119.5 (CH_{ar}); 118.6 (CH_{ar}); 34.2 (C_t); 24.0 (CH₃); ¹⁵N NMR (71 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 103.5; HRMS (EI, [m/z]): calc. [M+H]⁺ 497.4022, found [M+H]⁺ 497.4016.

2.8. Synthesis tris(3,5-*tert*-butylphenyl) amine (**A3**)

This reaction was performed analogous to literature of Buchwald.^[11] In a 100 mL round bottom flask with septum and magnetic stir bar 3,5-di-*tert*-butylphenylbromide (2.692 g, 10.0 mmol, 1 equiv.), Pd₂(dba)₃ (91.5 mg, 0.1 mmol, 0.01 equiv.), X-Phos (238.6 mg, 0.5 mmol, 0.05 equiv.) and NaOtBu (1.346 g, 14.0 mmol, 1.4 equiv.) were given. Then ammonia in 1,4-dioxane (15.0 mL, 0.5 M, 0.75 mmol, 0.75 equiv.) was added and the mixture stirred at 80 °C for 5 h. After cooling to RT, the reaction was quenched with ethyl acetate, the mixture filtrated over Celite and the solvent removed under reduced pressure. Purification was done by column chromatography (silica, CH₂Cl₂/DCM 98:2, R_f=0.23). The product was received as a colourless solid (1.73 g, 89 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.01 (s, 6H, H_{ar}); 6.95 (s, 3H, H_{ar}); 1.26 (s, 54H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 303K, δ [ppm]): 151.1 (C_q); 147.5 (C_q); 118.5 (CH_{ar}); 116.0 (CH_{ar}); 35.0 (C_t); 31.6 (CH₃); ¹⁵N NMR (71 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 104.3; HRMS (EI, [m/z]): calc. [M]⁺ 581.4961, found [M]⁺ 581.4976.

3. Determination of Lewis-acidity and Lewis basicity

Table S1: The ^{31}P NMR shift of borane/triethylphosphane oxide adducts, resulting Lewis-acid strength and calculated fluoride ion affinity (FIA).

No.	substance	$\delta^{31\text{P}}$ [ppm]	Acceptor Number	FIA [kJ·mol $^{-1}$]
1	Triethylphosphanoxid	50.38	-	-
2	B(C ₂ F ₅) ₃	71.05	64	480 ^[2]
3	B(3,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (2b)	62.79	48	307
4	B(3,5- <i>i</i> -Pr ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (2c)	55.98	33	^a
5	B(3,5- <i>t</i> Bu ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (2d)	53.87	28	311

Measurements performed in CD₂Cl₂. ^a calculation too extensive.

Table 2: NMR data of phosphoselenides in C₆D₆.

No.	Phosphane	$\delta^{31\text{P}}$ [ppm]	$^1J_{\text{P-Se}}$ [Hz]
1	PPh ₃	35.36	755.4 (757.0)
2	P(3,5-di-Me-C ₆ H ₃) ₃ (3b)	36.08	749.2 (747.5)
3	P(3,5-di- <i>i</i> -Pr-C ₆ H ₃) ₃ (3c)	36.26	749.1
4	P(3,5-di- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₃) ₃ (3d)	38.09	749.1

4. General procedure for NMR titrations

For the NMR titration experiments a stock solution, with a concentration of c(P)=0.01 mol/L of the phosphane, was prepared. For that, the phosphane (0.05 mmol) were dissolved in C₆D₆ (4 mL) in a 5 mL-volumetric flask and the flask filled up properly. An aliquot of this stock solution (500 μL) was pipetted into a 5 mL-volumetric flask and filled up with C₆D₆ properly, to get solution A with a concentration of c(P)=0.001 mol/L. In a 2 mL-volumetric flask the borane (0.2 mmol for 100 equiv. of phosphane or 0.08 mmol for 40 equiv. of phosphane) was completely dissolved in C₆D₆ (1.6 mL) and an aliquot of the stock solution (200 μL), if necessary, the solution was heated and cooled down again, and then filled up to the mark, giving solution B. All solutions were shaken vigorously at least for 5 minutes.

For the preparation of these samples' different aliquots of solution A and B, to obtain a sample volume of 500 μL , were pipetted in GC vials and shaken vigorously. The sample solution was transferred into a J Young NMR tube and NMR experiments were performed. The aliquots used are given in the following tables.

Table S3: Used volumes of prepared solutions A and B for the NMR titration of FLPs containing borane 2b.

ratio of P:B	1:0	1:1	1:2	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40	1:50	1:60	1:80	1:100
V of A [μL]	500	495	490	475	450	400	350	300	250	200	100	0
V of B [μL]	0	5	10	25	50	100	150	200	250	300	400	500

- S11 -

Table S4: Used volumes of prepared solutions A and B for the NMR titration of FLPs containing borane 2d.

ratio of P:B	1:0	1:0.16	1:0.4	1:0.8	1:1.2	1:2	1:3.2	1:5.2	1:10	1:20	1:30	1:40
V of A [μL]	500	498	495	490	485	475	460	435	375	250	125	0
V of B [μL]	0	2	5	10	15	25	40	65	125	250	375	500

The samples tempered every time for at least 2 min before NMR spectra (^1H and ^{31}P NMR) were recorded at 284, 288, 293, 298 and 303 K. For the evaluation the NMR signals of one nucleus of a Lewis pair at one temperature was plotted against their concentration ratio using Bindfit supramolecular to obtain the association constant K_{a} .^[13,14] This evaluation was performed for all temperatures and the resulting K_{a} -values are summarized in Table S15 (page S20). An Arrhenius plot, with the logarithmic K_{a} plotted against the reciprocal temperature, provides access to thermodynamic parameters. Thereby, the Gibbs free energy ΔG was calculated. Each Lewis pair was titrated and evaluated twice.

4.1. NMR data from titration of phosphanes with boranes

Table S5: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR.

c(P(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	c(B(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	Ratio P:B	³¹ P NMR shift [ppm]			
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-5.1124	-5.0220	-4.9105	-4.6899
0.0010	0.0010	1:1	-5.0868	-5.0009	-4.8911	-4.673
0.0010	0.0020	1:2	-5.0682	-4.9857	-4.8824	-4.6721
0.0010	0.0050	1:5	-4.9911	-4.9233	-4.8326	-4.64
0.0010	0.0100	1:10	-4.8738	-4.8265	-4.7561	-4.591
0.0010	0.0200	1:20	-4.6561	-4.6448	-4.6121	-4.4995
0.0010	0.0300	1:30	-4.4439	-4.4672	-4.4686	-4.4063
0.0010	0.0400	1:40	-4.2413	-4.2947	-4.3281	-4.3142
0.0010	0.0500	1:50	-4.0524	-4.1336	-4.1971	-4.2265
0.0010	0.0600	1:60	-3.8726	-3.9767	-4.0671	-4.1186
0.0010	0.0800	1:80	-3.5435	-3.6886	-3.8256	-3.9183
0.0010	0.1000	1:100	-3.2413	-3.4176	-3.593	-3.8067

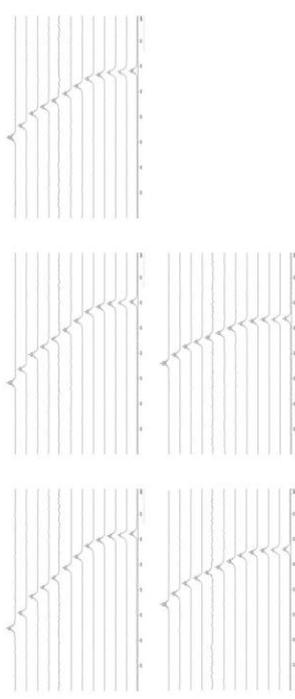


Figure S1: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

Table S6: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR shifts.

c(P(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	c(B(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	Ratio P:B	³¹ P NMR shift [ppm]			
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-5.1102	-5.0239	-4.9132	-4.6981
0.0010	0.002	1:2	-5.0687	-4.9924	-4.8843	-4.6758
0.0010	0.004	1:4	-5.0298	-4.9561	-4.8594	-4.6632
0.0010	0.008	1:8	-4.9324	-4.8801	-4.7984	-4.6246
0.0010	0.01	1:10	-4.8958	-4.8474	-4.7741	-4.603
0.0010	0.015	1:15	-4.8788	-4.7619	-4.7012	-4.5658
0.0010	0.02	1:20	-4.6883	-4.6762	-4.6388	-4.5168
0.0010	0.04	1:40	-4.2987	-4.3462	-4.3705	-4.3463
0.0010	0.06	1:60	-3.954	-4.0523	-4.1264	-4.1861
0.0010	0.08	1:80	-3.6359	-3.7709	-3.8933	-4.0178
0.0010	0.1	1:100	-3.3581	-3.5269	-3.8071	-3.87

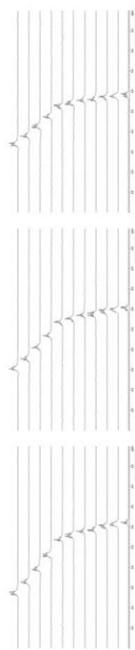


Figure S2: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

Table S7: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR shifts.

c(P(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	c(B(β,δ,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) ₂) [mol/L]	Ratio P:B	³¹ P NMR shift [ppm]			
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-3.5072	-3.4616	-3.4013	-3.2736
0.0010	0.0010	1:1	-2.7319	-2.469	-2.6233	-2.8073
0.0010	0.0020	1:2	-1.7125	-1.7125	-2.0109	-2.4152
0.0010	0.0050	1:5	0.2471	-0.1791	-0.6851	-1.4768
0.0010	0.0100	1:10	1.6278	1.2011	0.6494	-0.3555
0.0010	0.0200	1:20	2.7643	2.4371	1.9739	0.9891
0.0010	0.0300	1:30	3.2434	2.9837	2.6098	1.7403
0.0010	0.0400	1:40	3.5115	3.2988	2.9884	2.2308
0.0010	0.0500	1:50	3.6814	3.5026	3.2388	2.5728
0.0010	0.0600	1:60	3.8003	3.6487	3.4198	2.8322
0.0010	0.0800	1:80	4.045	3.8349	3.6556	3.1784
0.0010	0.1000	1:100	4.045	3.9500	3.8055	3.4081

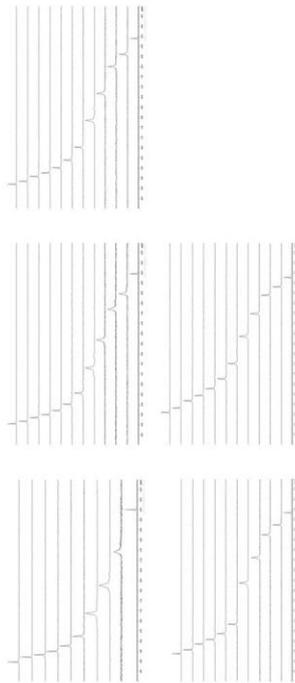


Figure S3: B(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Zb)/P(β,δ,5-Me₂-C₆H₃)₂(Bb) titration ³¹P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

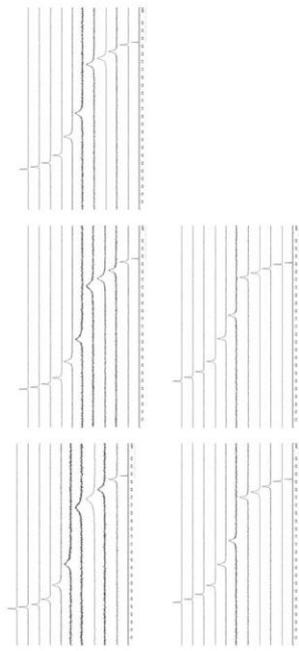


Figure S5: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr₂-C₆H₃) (3c) titration ¹H NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

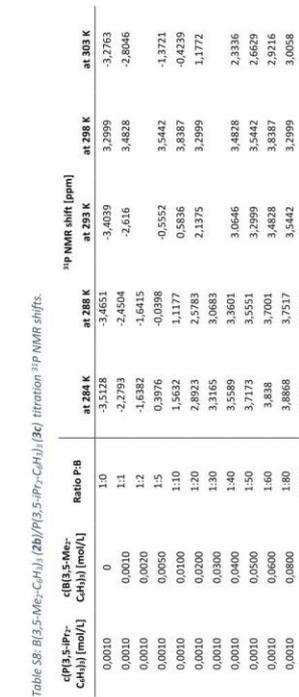


Table S6: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr₂-C₆H₃) (3c) titration ¹H NMR shifts.

c(P(β,5-IPr ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	c(B(β,5-Me ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	Ratio P:B	¹ H NMR shift [ppm]				
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 298 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-3.5128	-3.4651	-3.4039	3.3999	3.2763
0.0010	0.0010	1:1	-2.7793	-2.4504	-2.6516	3.4828	-2.8046
0.0010	0.0020	1:2	-1.6382	-1.6415			
0.0010	0.0050	1:5	0.3976	-0.0398	-0.5552	3.5442	-1.3721
0.0010	0.0100	1:10	1.5632	1.1177	0.5836	3.8387	-0.4739
0.0010	0.0200	1:20	2.8923	2.5783	2.1375	3.2999	1.1772
0.0010	0.0300	1:30	3.3165	3.0683			
0.0010	0.0400	1:40	3.5589	3.3601	3.0646	3.4828	2.3336
0.0010	0.0500	1:50	3.7173	3.5551	3.2999	3.5442	2.6629
0.0010	0.0600	1:60	3.838	3.7001	3.4828	3.8387	2.9216
0.0010	0.0800	1:80	3.8868	3.7517	3.5442	3.2999	3.0058
0.0010	0.1000	1:100	4.0655	3.9732	3.8387	3.4828	3.4589

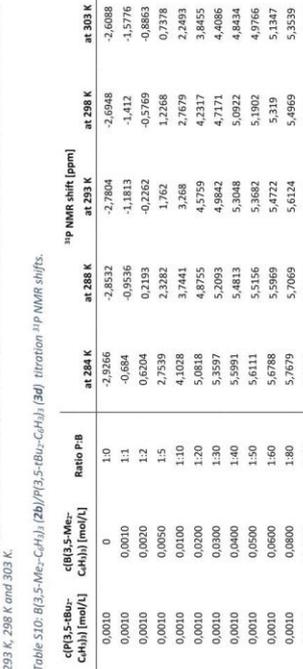


Table S7: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr₂-C₆H₃) (3c) titration ¹H NMR shifts.

c(P(β,5-IPr ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	c(B(β,5-Me ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	Ratio P:B	¹ H NMR shift [ppm]				
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 298 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-2.9266	-2.8532	-2.7804	-2.6948	-2.6088
0.0010	0.0010	1:1	-0.684	-0.9526	-1.1813	-1.412	-1.5776
0.0010	0.0020	1:2	0.6204	0.2193	-0.2262	-0.5769	-0.8663
0.0010	0.0050	1:5	2.7539	2.3282	1.762	1.2268	0.7378
0.0010	0.0100	1:10	4.1028	3.7441	3.268	2.7679	2.2493
0.0010	0.0200	1:20	5.0818	4.8755	4.5759	4.2317	3.8455
0.0010	0.0300	1:30	5.3597	5.2093	4.8842	4.7171	4.4086
0.0010	0.0400	1:40	5.5991	5.4813	5.3048	5.0922	4.8434
0.0010	0.0500	1:50	5.6111	5.5156	5.3682	5.1902	4.9766
0.0010	0.0600	1:60	5.6788	5.5969	5.4722	5.319	5.1347
0.0010	0.0800	1:80	5.7679	5.7069	5.6124	5.4969	5.3539
0.0010	0.1000	1:100	5.8302	5.7839	5.7123	5.626	5.5114

Figure S8: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr2-C6H3) (3c) titration ¹H NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

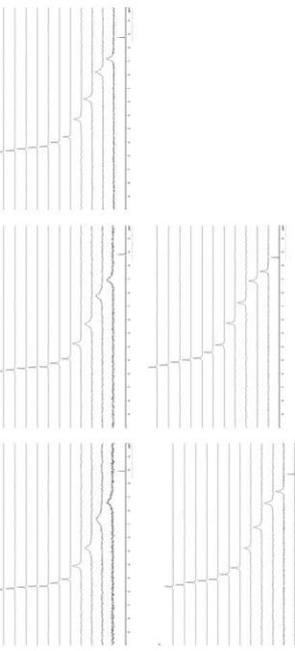


Table S9: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr₂-C₆H₃) (3c) titration ¹H NMR shifts.

c(P(β,5-IPr ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	c(B(β,5-Me ₂ -C ₆ H ₃)/C ₆ H ₃) [mol/l]	Ratio P:B	¹ H NMR shift [ppm]				
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 298 K	at 303 K
0.0010	0	1:0	-2.5199	-2.8553	-2.7718	-2.6878	-2.598
0.0010	0.001	1:0.1	-2.4888	-2.6564	-2.6125	-2.561	-2.5003
0.0010	0.004	1:0.4	-2.0383	-2.1087	-2.1813	-2.2178	-2.2307
0.0010	0.007	1:0.7	-1.4024	-1.5908	-1.7403	-1.8609	-1.9416
0.0010	0.010	1:1	-0.8785	-1.0855	-1.3453	-1.5293	-1.666
0.0010	0.050	1:5	2.764	2.3326	1.8681	1.3589	0.7753
0.0010	0.0100	1:10	4.1226	3.7646	3.289	2.7894	2.2791
0.0010	0.0200	1:20	5.0298	4.8115	4.6935	4.132	3.7353
0.0010	0.0300	1:30	5.3659	5.2127	4.9831	4.7111	4.3971
0.0010	0.0400	1:40	5.5347	5.4166	5.2863	5.0213	4.7663
0.0010	0.0500	1:50	5.639	5.5433	5.3974	5.2208	5.0085

Figure S9: B(β,5-Me₂-C₆H₃) (2b)/P(β,5-IPr₂-C₆H₃) (3c) titration ¹H NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

Table S11: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3b) titration ^{11}P NMR shifts.

$c(P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3))$ [mol/L]	Ratio P:B	^{11}P NMR shift [ppm]			
		at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	1.0	-5.1137	-5.0284	-4.9119	-4.6905
0.0016	1.0:16	-5.0074	-4.936	-4.7995	-4.6485
0.004	1.0:4	-4.8295	-4.7869	-4.7457	-4.6485
0.0010	1.0:8	-4.5762	-4.5772	-4.5505	-4.5724
0.0010	1.1:2	-4.3473	-4.3777	-4.3916	-4.4636
0.0010	1.3:2	-3.4631	-3.5897	-3.7194	-4.3597
0.0010	1.5:2	-2.9205	-3.0757	-3.2536	-3.8865
0.0010	1.1:0	-2.2009	-2.3637	-2.585	-3.2446
0.0010	1.2:0	-1.7288	-1.694	-1.849	-2.9286
0.0010	1.3:0	-1.3181	-1.4027	-1.5226	-2.0119
0.0010	1.4:0	-1.1851	-1.259	-1.3619	-1.7983
0.0010	1.4:0	-1.1851	-1.259	-1.4779	-1.5983

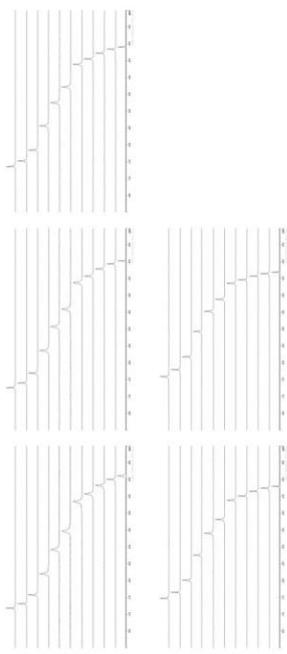


Figure S7: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3b) titration ^{11}P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

Table S12: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3b) titration ^{11}P NMR shifts.

$c(P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3))$ [mol/L]	Ratio P:B	^{11}P NMR shift [ppm]			
		at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	1.0	-5.1151	-5.0264	-4.9129	-4.6915
0.0016	1.0:16	-4.9882	-4.912	-4.8105	-4.6262
0.004	1.0:4	-4.8625	-4.8135	-4.7433	-4.5858
0.0010	1.0:8	-4.623	-4.6116	-4.5816	-4.4819
0.0010	1.1:2	-4.4131	-4.4296	-4.4362	-4.3883
0.0010	1.2	-4.0572	-4.1221	-4.1798	-4.2139
0.0010	1.3:2	-3.7273	-3.7273	-3.7273	-3.6376
0.0010	1.5:2	-3.0894	-3.2359	-3.3894	-3.6376
0.0010	1.1:0	-2.3028	-2.4589	-2.6553	-3.0663
0.0010	1.2:0	-1.6745	-1.7967	-1.967	-2.4009
0.0010	1.3:0	-1.2983	-1.4949	-1.6244	-2.1336
0.0010	1.4:0	-1.2338	-1.3067	-1.4117	-1.9201
0.0010	1.4:0	-1.2338	-1.3067	-1.4117	-1.6612

Figure S9: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-tPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3c) ^{11}P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

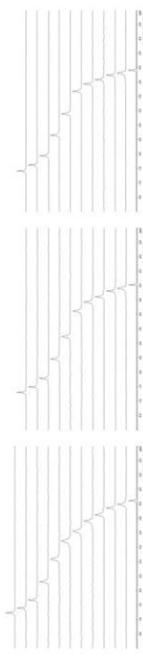
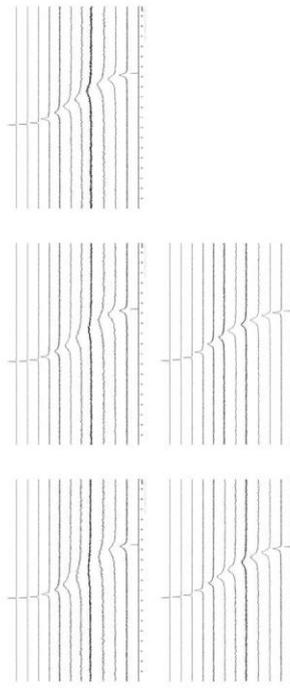


Figure S8: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3b) titration ^{11}P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

Table S13: $B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (2d)/ $P(\beta,5\text{-tPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)$ (3c) titration ^{11}P NMR shifts.

$c(P(\beta,5\text{-tPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3))$ [mol/L]	$c(B(\beta,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3))$ [mol/L]	Ratio P:B	^{11}P NMR shift [ppm]			
			at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	0	1.0	-3.5072	-3.4605	-3.4001	-3.2727
0.0010	0.00016	1.0:16	-3.3681	-3.2883	-3.19	-3.0932
0.0010	0.0004	1.0:4	-2.9752	-2.8532	-2.7675	-2.7845
0.0010	0.0008	1.0:8	-2.1924	-2.1255	-2.1766	-2.2372
0.0010	0.0012	1.1:2	-1.2415	-1.4583	-1.6069	-1.9056
0.0010	0.0020	1.2	-0.4563	-0.6481	-0.8259	-1.321
0.0010	0.0032	1.3:2	0.3783	0.0985	-0.158	-0.6405
0.0010	0.0052	1.5:2	0.9027	0.6842	0.5097	0.0274
0.0010	0.0100	1.1:0	1.3781	1.2711	1.1392	0.973
0.0010	0.0200	1.2:0	1.6298	1.5898	1.5311	1.4542
0.0010	0.0300	1.3:0	1.7213	1.7044	1.6685	1.6267
0.0010	0.0400	1.4:0	1.7634	1.7322	1.7311	1.7079



4.2. Association constants from NMR titration
 Table S15: Association constants K_a determined by 31P NMR titration of Lewis pairs at different temperatures

Lewis-acid	Lewis-base	T [K]	31P NMR titration Sample 5		31P NMR titration Sample 6	
			K_a [M $^{-1}$]	K _a error [%]	K_a [M $^{-1}$]	K _a error [%]
		284	3.04	0.20	2.81	0.47
		288	2.41	0.18	2.22	0.52
		293	1.85	0.25	1.90	0.62
		284	1.42	0.31	1.43	0.58
		288	1.10	0.48	1.04	0.67
		293	0.83	0.83	0.73	0.99
		284	199.7	1.31	199.7	5.82
		288	156.3	1.24	163.4	4.66
		293	114.3	1.22	118.7	5.86
		284	84.9	1.07	88.9	6.09
		288	63.2	0.83	67.3	6.22
		293	46.2	0.98	47.8	3.29
		284	382.5	1.33	406.8	3.55
		288	297.7	1.32	318.7	3.11
		293	231.8	1.53	239.2	3.59
		284	175.1	1.01	180.7	3.28
		288	133.8	0.98	137.8	3.29
		293	103.0	1.40	105.5	1.43
		284	208.2	1.05	180.3	1.57
		288	170.4	0.99	148.3	1.70
		293	132.2	1.13	115.4	1.81
		284	80.5	1.43	71.1	1.33
		288	68.5	1.43	68.5	1.43
		293	57.4	1.43	57.4	1.43
		284	811.3	17.85	838.4	5.90
		288	685.9	9.28	687.9	5.60
		293	574.6	4.87	556.2	2.69
		284	488.2	2.78	460.1	2.68
		288	359.3	1.83	344.2	3.32
		293	284.2	1.83	284.2	1.83

Table S14: $B(\beta,5-tBu-C_6H_4)_2$ (**2d**)/ $P(\beta,5-tBu-C_6H_4)_3$ (**3c**) titration 31P NMR shifts.

$d(P\beta,5-tBu-C_6H_4)_3$ [mol/L]	Ratio P:B	31P NMR shift [ppm]			
		at 284 K	at 288 K	at 293 K	at 303 K
0.0010	1:0	-3.5136	-3.465	-3.4037	-3.2698
0.0010	1:0.16	-3.2375	-3.1471	-3.0863	-3.0191
0.0010	1:0.4	-2.6586	-2.7575	-2.7094	-2.7796
0.0010	1:0.8	-1.8622	-2.0264	-2.1460	-2.2811
0.0010	1:2	-1.3934	-1.7462	-1.9084	-2.2811
0.0010	1:3.2	0.2041	0.0384	-0.1529	-1.4333
0.0010	1:5.2	0.8789	0.7343	-0.2472	-0.7365
0.0010	1:10	1.3606	1.2819	1.402	0.0201
0.0010	1:20	1.6213	1.5956	1.537	0.8254
0.0010	1:30	1.7172	1.7038	1.6667	1.3489
0.0010	1:40	1.7640	1.7557	1.7400	1.6727

Figure S10: $B(\beta,5-tBu-C_6H_4)_2$ (**2d**)/ $P(\beta,5-tBu-C_6H_4)_3$ (**3c**) titration 31P NMR spectra (from top left to right bottom) at 284 K, 288 K, 293 K, 298 K and 303 K.

5. General procedure for DOSY experiments

The samples for diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) were prepared by dissolving the substances in deuterated benzene. All samples were measured on a Bruker AV 700 spectrometer and tempered for at least 2 min at each temperature. The determination of the diffusion coefficients was conducted by Stejskal-Tanner plot. Accordingly, for each compound the little delta δ (LD), big delta Δ (BD) were adjusted at each temperature. Integrals of all non-overlapping resonances were utilized for the determination of the diffusion coefficient D , from which an average D was calculated (see Table S16).

5.1. Diffusion coefficients of pure substances determined by DOSY NMR

Table S16: Diffusion coefficients of pure compounds at various concentrations and temperatures.

c [mol/L]	T [K]	B(3,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) (2b)	B(3,5-Pr ₂ -C ₆ H ₃) (2c)	B(3,5-t-Bu ₂ -C ₆ H ₃) (2d)	D [m ² /s]	P(3,5-Me ₂ -C ₆ H ₃) (3b)	P(3,5-Pr ₂ -C ₆ H ₃) (3c)	P(3,5-t-Bu ₂ -C ₆ H ₃) (3d)
0.1	278	5.22E-10	4.77E-10	4.23E-10	5.29E-10	4.23E-10	4.23E-10	3.95E-10
0.1	283	5.80E-10	4.77E-10	4.77E-10	5.87E-10	4.70E-10	4.51E-10	4.51E-10
0.1	288	6.55E-10	5.45E-10	5.35E-10	6.69E-10	5.35E-10	5.12E-10	5.12E-10
0.1	293	7.21E-10	6.11E-10	5.82E-10	7.58E-10	5.90E-10	5.82E-10	5.82E-10
0.1	298	8.13E-10	6.98E-10	6.67E-10	8.54E-10	6.67E-10	6.67E-10	6.67E-10
0.1	303	9.18E-10	7.53E-10	7.53E-10	9.86E-10	7.53E-10	7.53E-10	8.25E-10
0.067	278	5.37E-10	4.77E-10	4.38E-10	5.38E-10	4.38E-10	4.13E-10	4.13E-10
0.067	283	5.94E-10	4.72E-10	4.91E-10	5.97E-10	4.91E-10	4.76E-10	4.76E-10
0.067	288	6.72E-10	5.29E-10	5.45E-10	6.73E-10	5.45E-10	5.38E-10	5.38E-10
0.067	293	7.50E-10	5.88E-10	6.21E-10	7.50E-10	6.21E-10	6.30E-10	6.30E-10
0.067	298	8.45E-10	6.45E-10	6.94E-10	8.66E-10	6.94E-10	7.35E-10	7.35E-10
0.067	303	1.02E-09	7.86E-10	8.33E-10	9.60E-10	8.33E-10	8.33E-10	9.82E-10
0.04			4.77E-10	6.75E-10				
0.04			5.22E-10	7.44E-10				
0.04			6.10E-10	8.67E-10				
0.04			6.83E-10	1.04E-09				
0.04			8.02E-10	1.24E-09				
0.033	278	5.48E-10	4.77E-10	4.55E-10	5.47E-10	4.55E-10	4.38E-10	4.38E-10
0.033	283	6.09E-10	4.02E-10	4.98E-10	6.04E-10	5.25E-10	4.98E-10	4.98E-10
0.033	288	6.70E-10	5.84E-10	5.94E-10	6.91E-10	5.94E-10	5.60E-10	5.60E-10
0.033	293	7.42E-10	6.04E-10	6.45E-10	7.94E-10	6.45E-10	6.45E-10	6.45E-10
0.033	298	7.74E-10	7.38E-10	8.48E-10	8.48E-10	8.48E-10	7.52E-10	7.52E-10
0.033	303	8.44E-10	8.47E-10	1.03E-09	1.03E-09	1.12E-09	1.01E-09	1.01E-09
0.02	283	4.83E-10	4.83E-10	6.45E-10				
0.02	288	5.35E-10	5.35E-10	7.02E-10				
0.02	293	5.95E-10	5.95E-10	8.09E-10				
0.02	298	6.54E-10	6.54E-10	9.81E-10				
0.02	303	8.09E-10	8.09E-10	1.13E-09				
0.01	283	4.64E-10	4.64E-10	5.86E-10				
0.01	288	5.22E-10	5.22E-10	6.70E-10				
0.01	293	5.88E-10	5.88E-10	7.97E-10				
0.01	298	6.66E-10	6.66E-10	9.70E-10				
0.01	303	8.24E-10	8.24E-10	1.21E-09				
0.0075	283	4.60E-10	4.60E-10	5.66E-10				
0.0075	288	5.22E-10	5.22E-10	6.59E-10				
0.0075	293	5.87E-10	5.87E-10	7.77E-10				
0.0075	298	6.53E-10	6.53E-10	7.89E-10				
0.0075	303	7.00E-10	7.00E-10	9.98E-10				
0.005	283	4.70E-10	4.70E-10	5.69E-10				
0.005	288	5.32E-10	5.32E-10	5.97E-10				
0.005	293	6.02E-10	6.02E-10	6.66E-10				
0.005	298	6.91E-10	6.91E-10	7.51E-10				
0.005	303	8.02E-10	8.02E-10	1.12E-09				

- S23 -

5.2. Model for the determination of Lewis pair association constants

For the determination of the association constant of the Lewis pairs, the approach by L. Rochigiani was followed.^[8]

The hydrodynamic radius V_H can be determined by ¹H PGSE DOSY NMR spectroscopy (pulsed-gradient-spin-echo, diffusion-ordered spectroscopy) as standard technique in NMR spectroscopy. The averaged V_H of the species of interest, here Lewis acid or Lewis base, allows the calculation of the molar fraction of the encounter complex according eq. 1:

$$V_H^{obs} = xV_H^{complex} + (1-x)V_H^{free} \quad (1),$$

which rearranges to

$$x = (V_H^{obs} - V_H^{free}) / (V_H^{complex} - V_H^{free})$$

with V_H^{free} = hydrodynamic volume of the free species at a one concentration

$V_H^{complex}$ = $V_H^{Lewis\ acid} + V_H^{Lewis\ base}$ (to be experimentally determined)

V_H^{obs} = the measured V_H of one species (either Lewis acid (LA) or Lewis base (LB)) at one concentration

The equilibrium constant K can be calculated according to eq. 2 using the determined molar fraction x of the encounter complex:

$$K = [LA-LB] / ([LA][LB]) = [EC] / ([LA]_0 - [LA-LB]) \cdot ([LB]_0 - [LA-LB]) \quad (2)$$

with $[LA-LB] = x \cdot n_{tot}$, $[LA] = [LA]_0 - [LA-LB]$ and $[LB] = [LB]_0 - [LA-LB]$

The equilibrium constant K will be determined at several temperatures which finally enables for the determination of the thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° according to the van't Hoff equation. The plot of $\ln K$ versus $1/T$ gives a linear correlation in which the slope equals $-\Delta H^\circ/R$ and the intercept with y-axis equals $\Delta S^\circ/R$.

- S24 -

5.3. Diffusion coefficients of Lewis pairs determined by DOSY NMR

Table S17: Diffusion rates for the $B(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2b) / $P(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (3b) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

sample	T [K]	c(2b) [mol/L]	c(3b) [mol/L]	D (2b) [m ² /s]	D (3b) [m ² /s]	K (2b) [L/mol]	K (3b) [L/mol]
1	278	0.1	0.1	4.52E-10	4.52E-10	26.55	27.25
	283	0.1	0.1	5.16E-10	5.15E-10	19.94	20.79
	288	0.1	0.1	5.86E-10	5.84E-10	15.38	16.26
	293	0.1	0.1	6.59E-10	6.51E-10	12.11	12.96
	298	0.1	0.1	7.37E-10	7.34E-10	9.68	10.48
2	283	0.067	0.067	4.85E-10	4.84E-10	11.69	12.20
	288	0.067	0.067	5.49E-10	5.48E-10	9.03	9.45
	293	0.067	0.067	6.24E-10	6.22E-10	6.98	7.33
	298	0.067	0.067	7.11E-10	7.09E-10	5.37	5.66
	298	0.067	0.067	8.07E-10	8.05E-10	4.08	4.33
3	278	0.033	0.033	5.21E-10	5.13E-10	5.32	7.45
	283	0.033	0.033	5.90E-10	5.88E-10	5.30	6.29
	288	0.033	0.033	6.64E-10	6.65E-10	5.26	5.33
	293	0.033	0.033	7.28E-10	7.38E-10	5.20	4.52
	298	0.033	0.033	8.23E-10	8.24E-10	5.11	3.84
4	278	0.1	0.067	4.70E-10	4.57E-10	11.54	21.71
	283	0.1	0.067	5.34E-10	5.20E-10	9.42	16.01
	288	0.1	0.067	5.94E-10	5.80E-10	7.75	12.11
	293	0.1	0.067	6.79E-10	6.68E-10	6.42	9.31
	298	0.1	0.067	7.80E-10	7.67E-10	5.33	7.24
5	278	0.067	0.033	5.04E-10	4.85E-10	7.51	15.67
	283	0.067	0.033	5.66E-10	5.49E-10	5.53	10.39
	288	0.067	0.033	6.37E-10	6.20E-10	3.96	6.85
	293	0.067	0.033	7.20E-10	7.08E-10	2.71	4.37
	298	0.067	0.033	8.57E-10	8.44E-10	1.69	2.56
6	278	0.067	0.067	4.64E-10	4.77E-10	33.94	18.36
	283	0.067	0.067	5.33E-10	5.43E-10	30.91	17.79
	288	0.067	0.067	5.77E-10	5.87E-10	28.23	17.25
	293	0.067	0.067	6.57E-10	6.69E-10	25.86	16.73
	298	0.067	0.067	7.62E-10	7.75E-10	23.25	16.23
7	278	0.1	0.033	4.99E-10	4.74E-10	4.33	10.69
	283	0.1	0.033	5.64E-10	5.37E-10	3.93	8.95
	288	0.1	0.033	6.23E-10	5.96E-10	3.57	7.34
	293	0.1	0.033	7.08E-10	6.84E-10	3.24	6.04
	298	0.1	0.033	8.09E-10	7.85E-10	2.94	4.97
8	278	0.067	0.1	4.40E-10	4.51E-10	64.51	27.52
	283	0.067	0.1	4.97E-10	5.09E-10	99.31	21.16
	288	0.067	0.1	5.75E-10	5.87E-10	26.11	16.63
	293	0.067	0.1	6.51E-10	6.62E-10	18.29	13.29
	298	0.067	0.1	7.48E-10	7.53E-10	13.25	10.76
9	278	0.033	0.1	4.70E-10	4.92E-10	11.54	3.37
	283	0.033	0.1	5.29E-10	5.53E-10	9.15	3.45
	288	0.033	0.1	5.86E-10	6.26E-10	7.40	3.49
	293	0.033	0.1	6.80E-10	6.98E-10	6.08	3.50
	298	0.033	0.1	7.69E-10	7.78E-10	5.05	3.48
10	278	0.033	0.067	4.96E-10	5.13E-10	8.60	3.22
	283	0.033	0.067	5.56E-10	5.76E-10	6.03	2.79
	288	0.033	0.067	6.27E-10	6.41E-10	4.26	2.42
	293	0.033	0.067	6.96E-10	7.14E-10	2.99	2.11
	298	0.033	0.067	8.42E-10	8.35E-10	2.05	1.84

Table S18: Diffusion rates for the $B(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2b) / $P(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (3c) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

sample	T [K]	c(2b) [mol/L]	c(3c) [mol/L]	D (2b) [m ² /s]	D (3c) [m ² /s]	K (2b) [L/mol]	K (3c) [L/mol]
1	283	0.067	0.067	4.37E-10	4.13E-10	59.23	21412.71
	288	0.067	0.067	4.95E-10	4.71E-10	28.58	1674.68
	293	0.067	0.067	5.79E-10	5.79E-10	14.96	290.98
	298	0.067	0.067	6.92E-10	6.48E-10	7.91	107.07
	303	0.067	0.067	7.69E-10	7.22E-10	3.88	51.12
2	283	0.1	0.067	4.60E-10	4.14E-10	6.38	
	288	0.1	0.067	5.20E-10	4.70E-10	4.55	
	293	0.1	0.067	5.94E-10	5.40E-10	3.24	
	298	0.1	0.067	6.88E-10	6.31E-10	2.27	
	303	0.1	0.067	7.94E-10	6.96E-10	1.55	
3	283	0.1	0.033	5.56E-10	4.38E-10		44.98
	288	0.1	0.033	6.42E-10	5.13E-10		35.57
	293	0.1	0.033	7.46E-10	6.10E-10		27.79
	298	0.1	0.033	8.47E-10	7.00E-10		21.76
	303	0.1	0.033	1.01E-09	8.48E-10		17.18
4	283	0.067	0.1	4.09E-10	4.22E-10	134.72	
	288	0.067	0.1	4.70E-10	4.81E-10	29.95	
	293	0.067	0.1	5.49E-10	5.56E-10	9.89	
	298	0.067	0.1	6.42E-10	6.43E-10	2.93	
	303	0.067	0.1	7.65E-10	7.60E-10	0.10	
5	283	0.033	0.1	4.06E-10	4.41E-10	105.06	6.81
	288	0.033	0.1	4.58E-10	4.93E-10	30.41	4.43
	293	0.033	0.1	5.19E-10	5.55E-10	14.09	2.77
	298	0.033	0.1	6.21E-10	6.54E-10	7.32	1.56
	303	0.033	0.1	7.09E-10	7.42E-10	3.77	0.65
6	283	0.033	0.067	4.79E-10	4.52E-10	26.38	8.31
	288	0.033	0.067	4.99E-10	5.13E-10	17.57	7.62
	293	0.033	0.067	5.50E-10	5.67E-10	12.21	7.00
	298	0.033	0.067	6.60E-10	6.66E-10	8.70	6.45
	303	0.033	0.067	7.54E-10	7.58E-10	6.27	5.95

(missing values for K indicate scientifically unreasonable data)

Table S19: Diffusion rates for the B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂(2b)/P(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂(3d) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

Sample	T [K]	c(2b) [mol/L]	c(3d) [mol/L]	D(2b) [m ² /s]	D(3d) [m ² /s]	K(2b) [L/mol]	K(3d) [L/mol]
1	283	0.067	0.067	4.37E-10	4.12E-10	8.29	915.48
	288	0.067	0.067	4.95E-10	4.81E-10	21.62	349.91
	293	0.067	0.067	6.05E-10	5.65E-10	47.97	179.83
	298	0.067	0.067	6.92E-10	6.74E-10	100.48	107.68
	303	0.067	0.067	7.69E-10	8.15E-10	206.86	70.79
2	283	0.033	0.033	4.89E-10	4.31E-10		64525.76
	288	0.033	0.033	5.58E-10	4.93E-10		531.22
	293	0.033	0.033	6.88E-10	5.78E-10		142.76
	298	0.033	0.033	7.98E-10	6.54E-10		63.66
	303	0.033	0.033	9.48E-10	8.58E-10		35.10
3	283	0.1	0.033	5.56E-10	4.38E-10		14.15
	288	0.1	0.033	6.42E-10	5.13E-10		12.13
	293	0.1	0.033	7.46E-10	6.10E-10		10.33
	298	0.1	0.033	8.47E-10	7.00E-10		8.78
	303	0.1	0.033	1.01E-09	8.48E-10		7.46
4	283	0.067	0.1	4.09E-10	3.77E-10	51.47	
	288	0.067	0.1	4.70E-10	4.42E-10	25.56	
	293	0.067	0.1	5.49E-10	5.03E-10	14.59	
	298	0.067	0.1	6.42E-10	5.68E-10	8.91	
	303	0.067	0.1	7.65E-10	7.07E-10	5.61	
5	283	0.033	0.1	4.06E-10	4.41E-10	215.79	
	288	0.033	0.1	4.58E-10	4.93E-10	58.38	
	293	0.033	0.1	5.19E-10	5.55E-10	30.30	
	298	0.033	0.1	6.21E-10	6.54E-10	18.98	
	303	0.033	0.1	7.09E-10	7.42E-10	13.03	

(missing values for K indicate scientifically unreasonable data)

Table S20: Diffusion rates for the B(3,5-IP₂-C₆H₃)₂(2c)/P(3,5-Me₂-C₆H₃)₂(3b) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

Sample	T [K]	c(2c) [mol/L]	c(3b) [mol/L]	D(2c) [m ² /s]	D(3b) [m ² /s]	K(2c) [L/mol]	K(3b) [L/mol]
1	283	0.067	0.067	4.11E-10	4.42E-10	859.09	320.51
	288	0.067	0.067	4.66E-10	5.05E-10	2574.45	77.41
	293	0.067	0.067	5.43E-10	5.82E-10	170.40	31.84
	298	0.067	0.067	6.15E-10	6.60E-10	52.37	16.07
	303	0.067	0.067	7.94E-10	8.48E-10	23.38	8.91
2	283	0.033	0.033	4.64E-10	4.96E-10	167.87	42.36
	288	0.033	0.033	5.31E-10	5.70E-10	81.15	25.30
	293	0.033	0.033	6.22E-10	6.68E-10	43.47	14.94
	298	0.033	0.033	7.06E-10	7.64E-10	24.16	8.26
	303	0.033	0.033	9.49E-10	1.00E-09	13.16	3.77
3	283	0.1	0.067	4.16E-10	4.82E-10	2497.12	11.67
	288	0.1	0.067	4.87E-10	5.60E-10	160.98	8.63
	293	0.1	0.067	5.78E-10	6.58E-10	65.64	6.47
	298	0.1	0.067	6.78E-10	7.18E-10	35.60	4.87
	303	0.1	0.067	7.54E-10	8.56E-10	21.90	3.66
4	283	0.067	0.1	3.93E-10	4.45E-10	60.87	
	288	0.067	0.1	4.51E-10	5.08E-10	23.05	
	293	0.067	0.1	5.23E-10	5.89E-10	11.44	
	298	0.067	0.1	6.55E-10	7.24E-10	6.35	
	303	0.067	0.1	7.81E-10	8.49E-10	3.69	
5	283	0.067	0.033	4.24E-10	4.21E-10	950.89	5221.74
	288	0.067	0.033	4.88E-10	4.89E-10	81.42	77.31
	293	0.067	0.033	5.69E-10	5.76E-10	32.76	28.34
	298	0.067	0.033	6.90E-10	7.03E-10	17.13	13.91
	303	0.067	0.033	8.13E-10	8.33E-10	9.96	7.58
6	283	0.033	0.1	4.33E-10	5.20E-10	110.54	4.45
	288	0.033	0.1	4.89E-10	5.85E-10	42.14	3.25
	293	0.033	0.1	5.58E-10	6.62E-10	22.31	2.24
	298	0.033	0.1	7.06E-10	8.16E-10	13.14	1.37
	303	0.033	0.1	8.47E-10	9.73E-10	7.98	0.63

(missing values for K indicate scientifically unreasonable data)

3. Publikationen

Table S22: Diffusion rates for the $\theta(3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2d) / $\theta(3,5\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (3c) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

Sample	T [K]	c(2d) [mol/L]	c(3c) [mol/L]	D (2d) [m ² /s]	D (3c) [m ² /s]	K (2d) [U/mol]	K (3c) [U/mol]
1	283	0.01	0.01	4.70E-10	4.93E-10	151.14	72.55
	288	0.01	0.01	5.58E-10	5.82E-10	84.19	45.87
	293	0.01	0.01	6.71E-10	6.99E-10	51.44	30.28
	298	0.01	0.01	8.29E-10	8.60E-10	33.16	20.49
	303	0.01	0.01	1.05E-09	1.09E-09	22.03	14.00
2	283	0.0075	0.0075	4.72E-10	4.95E-10	258.76	111.30
	288	0.0075	0.0075	5.58E-10	5.86E-10	92.22	46.06
	293	0.0075	0.0075	6.64E-10	6.91E-10	37.52	18.13
	298	0.0075	0.0075	7.17E-10	7.46E-10	13.58	3.98
	303	0.0075	0.0075	1.04E-09	1.08E-09	1.31	3.97
3	283	0.0075	0.0075	4.81E-10	5.06E-10	116.51	51.16
	288	0.0075	0.0075	5.64E-10	5.93E-10	67.60	30.02
	293	0.0075	0.0075	6.76E-10	7.12E-10	40.61	16.94
	298	0.0075	0.0075	7.64E-10	8.04E-10	24.32	8.39
	303	0.0075	0.0075	9.07E-10	9.53E-10	13.84	2.58
4	283	0.005	0.005	4.70E-10	4.97E-10	145.10	48.67
	288	0.005	0.005	5.43E-10	5.71E-10	74.56	23.65
	293	0.005	0.005	6.50E-10	6.83E-10	38.00	8.32
	298	0.005	0.005	8.48E-10	8.86E-10	16.94	1.60
	303	0.005	0.005	9.59E-10	1.00E-09	3.92	8.23
5	283	0.005	0.005	4.73E-10	5.00E-10	134.52	41.65
	288	0.005	0.005	5.50E-10	5.84E-10	75.18	20.75
	293	0.005	0.005	6.50E-10	6.89E-10	42.11	7.43
	298	0.005	0.005	7.89E-10	8.34E-10	22.04	1.44
	303	0.005	0.005	9.85E-10	1.04E-09	9.12	0.54
6	283	0.01	0.005	4.49E-10	4.36E-10	147.16	147.16
	288	0.01	0.005	5.12E-10	5.01E-10	102.55	102.55
	293	0.01	0.005	6.26E-10	6.15E-10	74.04	74.04
	298	0.01	0.005	7.22E-10	7.17E-10	54.69	54.69
	303	0.01	0.005	3.50E-09	8.66E-10	40.96	40.96
7	283	0.01	0.0075	5.09E-10	4.95E-10	55.55	83.91
	288	0.01	0.0075	5.70E-10	5.53E-10	29.48	38.36
	293	0.01	0.0075	6.71E-10	6.76E-10	13.39	15.04
	298	0.01	0.0075	8.29E-10	8.39E-10	2.84	1.68
	303	0.01	0.0075	1.03E-09	1.04E-09	2.41	1.60
8	283	0.0075	0.01	4.48E-10	4.59E-10	325.80	202.55
	288	0.0075	0.01	5.19E-10	5.33E-10	159.35	110.09
	293	0.0075	0.01	6.01E-10	6.19E-10	92.56	67.58
	298	0.0075	0.01	8.61E-10	8.83E-10	59.14	44.60
	303	0.0075	0.01	8.69E-10	8.96E-10	40.12	30.86
9	283	0.005	0.01	4.58E-10	5.11E-10	186.06	37.80
	288	0.005	0.01	5.38E-10	5.96E-10	121.89	32.71
	293	0.005	0.01	6.36E-10	7.00E-10	85.27	28.40
	298	0.005	0.01	7.72E-10	8.45E-10	62.30	24.73
	303	0.005	0.01	9.67E-10	1.04E-09	46.92	21.59
10	283	0.005	0.0075	4.57E-10	5.00E-10	446.95	101.72
	288	0.005	0.0075	5.34E-10	5.81E-10	144.11	42.29
	293	0.005	0.0075	6.27E-10	6.83E-10	54.67	13.38
	298	0.005	0.0075	7.56E-10	8.11E-10	17.01	2.64
	303	0.005	0.0075	1.04E-09	1.11E-09	2.03	1.33

(missing values for K indicate scientifically unreasonable data)

Table S21: Diffusion rates for the $\theta(3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2d) / $\theta(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (3b) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

Sample	T [K]	c(2d) [mol/L]	c(3b) [mol/L]	D (2d) [m ² /s]	D (3b) [m ² /s]	K (2d) [U/mol]	K (3b) [U/mol]
1	283	0.033	0.033	4.62E-10	5.22E-10	75.31	31.26
	288	0.033	0.033	5.08E-10	5.77E-10	31.26	15.52
	293	0.033	0.033	6.22E-10	7.02E-10	15.52	8.24
	298	0.033	0.033	7.50E-10	8.44E-10	8.24	4.34
	303	0.033	0.033	1.04E-09	7.77E-10	4.34	2.68
2	283	0.02	0.02	4.65E-10	5.22E-10	569.65	48.78
	288	0.02	0.02	5.43E-10	6.20E-10	94.53	17.08
	293	0.02	0.02	6.64E-10	7.55E-10	31.04	5.48
	298	0.02	0.02	8.29E-10	9.39E-10	11.67	0.13
	303	0.02	0.02	1.10E-09	1.24E-09	3.52	2.68
3	283	0.04	0.02	4.66E-10	4.97E-10	92.04	33.61
	288	0.04	0.02	5.32E-10	5.66E-10	46.30	20.61
	293	0.04	0.02	6.10E-10	6.50E-10	27.02	13.23
	298	0.04	0.02	7.74E-10	8.30E-10	16.93	8.63
	303	0.04	0.02	9.48E-10	1.00E-09	10.97	5.59
4	283	0.02	0.04	4.93E-10	4.81E-10	25.82	36.13
	288	0.02	0.04	5.75E-10	5.65E-10	14.24	17.54
	293	0.02	0.04	6.74E-10	6.68E-10	7.84	8.79
	298	0.02	0.04	8.08E-10	8.05E-10	3.95	3.99
	303	0.02	0.04	9.88E-10	9.98E-10	1.40	1.08
5	283	0.04	0.1	4.83E-10	4.59E-10	9.86	19.96
	288	0.04	0.1	5.62E-10	5.40E-10	5.99	9.85
	293	0.04	0.1	6.50E-10	6.32E-10	3.61	5.20
	298	0.04	0.1	7.81E-10	7.67E-10	2.03	2.64
	303	0.04	0.1	9.51E-10	9.46E-10	0.93	1.08
6	283	0.033	0.1	4.26E-10	5.59E-10	18.19	9.12
	288	0.033	0.1	4.87E-10	6.32E-10	9.12	5.01
	293	0.033	0.1	6.18E-10	7.81E-10	5.01	2.76
	298	0.033	0.1	6.79E-10	8.53E-10	2.76	1.40
	303	0.033	0.1	9.24E-10	1.12E-09	1.40	0.49
7	283	0.033	0.067	4.22E-10	5.29E-10	56.22	4.18
	288	0.033	0.067	4.70E-10	5.83E-10	23.29	2.39
	293	0.033	0.067	5.42E-10	6.72E-10	11.71	1.13
	298	0.033	0.067	7.04E-10	8.47E-10	6.21	0.20
	303	0.033	0.067	8.73E-10	1.03E-09	3.15	0.49

(missing values for K indicate scientifically unreasonable data)

Table S23: Diffusion rates for the B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2d)/P(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (3d) at different concentrations, temperatures and derived association constants.

Sample	T [K]	c(2d) [mol/L]	c(3d) [mol/L]	D (2d) [m ² /s]	D (3d) [m ² /s]	K (2d) [U/mol]	K (3d) [U/mol]
1	283	0.01	0.01	4.23E-10	4.32E-10	411.40	281.68
288	0.01	0.01	5.06E-10	5.09E-10	264.03	205.71	
293	0.01	0.01	5.96E-10	6.00E-10	181.89	154.95	
298	0.01	0.01	7.10E-10	7.16E-10	131.63	119.64	
303	0.01	0.01	9.11E-10	9.17E-10	98.76	94.23	
2	283	0.0075	0.0075	5.06E-10	5.08E-10	36.33	35.99
288	0.0075	0.0075	5.78E-10	5.80E-10	23.41	21.74	
293	0.0075	0.0075	7.06E-10	7.06E-10	15.60	13.58	
298	0.0075	0.0075	8.67E-10	8.80E-10	10.62	8.62	
303	0.0075	0.0075	1.11E-09	1.13E-09	7.33	5.49	
3	283	0.005	0.005	4.39E-10	4.42E-10	623.79	501.65
288	0.005	0.005	5.05E-10	5.10E-10	419.56	333.63	
293	0.005	0.005	5.99E-10	6.10E-10	299.31	235.95	
298	0.005	0.005	7.21E-10	7.34E-10	222.67	174.25	
303	0.005	0.005	8.91E-10	9.06E-10	170.91	132.86	
4	283	0.01	0.005	4.68E-10	4.52E-10	36.21	57.52
288	0.01	0.005	5.45E-10	5.29E-10	44.14	70.81	
293	0.01	0.005	6.43E-10	6.22E-10	51.14	83.26	
298	0.01	0.005	7.76E-10	7.50E-10	57.05	94.43	
303	0.01	0.005	8.56E-10	8.12E-10	61.77	104.01	
5	283	0.01	0.0075	4.59E-10	4.48E-10	85.42	121.69
288	0.01	0.0075	5.38E-10	5.26E-10	70.09	96.13	
293	0.01	0.0075	6.48E-10	6.36E-10	58.04	77.18	
298	0.01	0.0075	7.83E-10	7.68E-10	48.43	62.81	
303	0.01	0.0075	9.64E-10	9.40E-10	40.69	51.69	
6	283	0.0075	0.01	4.21E-10	4.36E-10	237.31	120.98
288	0.0075	0.01	5.12E-10	5.30E-10	176.39	102.41	
293	0.0075	0.01	6.04E-10	6.25E-10	131.41	84.17	
298	0.0075	0.01	7.10E-10	7.34E-10	98.86	68.21	
303	0.0075	0.01	8.40E-10	8.68E-10	75.30	54.97	
7	283	0.0075	0.005	4.44E-10	4.27E-10	198.98	442.88
288	0.0075	0.005	5.14E-10	4.95E-10	155.43	273.03	
293	0.0075	0.005	5.96E-10	5.77E-10	122.32	182.91	
298	0.0075	0.005	7.04E-10	6.92E-10	97.09	129.36	
303	0.0075	0.005	8.62E-10	8.42E-10	77.72	95.02	
8	283	0.005	0.01	4.28E-10	4.52E-10	80133.75	358.56
288	0.005	0.01	4.70E-10	5.01E-10	398.68	135.30	
293	0.005	0.01	5.47E-10	5.82E-10	141.60	67.76	
298	0.005	0.01	6.90E-10	7.29E-10	69.20	38.16	
303	0.005	0.01	1.07E-09	1.12E-09	38.41	22.70	
9	283	0.005	0.0075	4.11E-10	4.41E-10	77466.99	1168.22
288	0.005	0.0075	4.99E-10	4.99E-10	1185.34	427.55	
293	0.005	0.0075	5.42E-10	5.63E-10	422.13	220.69	
298	0.005	0.0075	6.02E-10	6.31E-10	215.25	132.56	
303	0.005	0.0075	1.03E-09	1.07E-09	128.26	86.75	

- S31 -

5.4. Thermodynamic data determined by DOSY NMR experiments

Table S24: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2b/3b (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{av} ave. [U/mol]	STD error K _{av} [U/mol]	K _{av} ave [U/mol]	STD error K _{av} [U/mol]	ln K _{av}	error in K _{av}	ln K _{av}	error in K _{av}	ΔG	error ΔG
278	0.00359712	18.55	±1.87	14.77	±0.89	2.92	±0.10	2.69	±0.06		
283	0.00353357	13.86	±1.22	11.71	±0.68	2.63	±0.09	2.46	±0.06		
288	0.00347222	10.89	±0.92	9.50	±0.56	2.39	±0.08	2.25	±0.06		
293	0.00341297	8.83	±0.77	7.85	±0.49	2.18	±0.09	2.06	±0.06		
298	0.0033557	7.29	±0.68	6.57	±0.46	1.99	±0.09	1.88	±0.07		
ΔH		error ΔH [U/mol]		error ΔH [U/mol]		error ΔG [10 ⁻¹]		error ΔG [10 ⁻¹]		ΔG	error ΔG
2b		-7.64	±0.29	-21.75	±1.01	-1.16	±0.59				
3b		-6.66	±0.13	-18.61	±0.45	-1.11	±0.26				

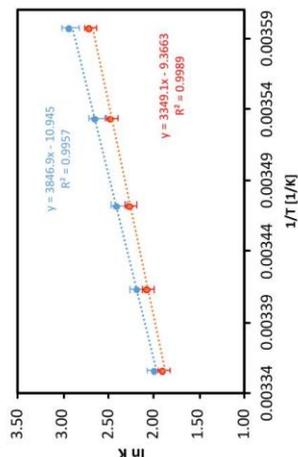


Table S25: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2b/3c (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{av} ave. [U/mol]	STD error K _{av} [U/mol]	K _{av} ave [U/mol]	STD error K _{av} [U/mol]	ln K _{av}	error in K _{av}	ln K _{av}	error in K _{av}	ΔG	error ΔG
283	0.00353357	49.26	±10.78	4321.51	±1910.88	3.90	±0.22	8.37	±0.44		
288	0.00347222	20.28	±2.98	350.45	±146.08	3.01	±0.15	5.86	±0.42		
293	0.00341297	11.13	±1.35	67.69	±25.04	2.41	±0.12	4.21	±0.37		
298	0.0033557	6.55	±0.73	27.95	±8.99	1.88	±0.11	3.33	±0.32		
303	0.00330033	3.87	±0.48	14.96	±4.27	1.35	±0.12	2.71	±0.29		
ΔH		error ΔH [U/mol]		error ΔH [U/mol]		error ΔG [10 ⁻¹]		error ΔG [10 ⁻¹]		ΔG	error ΔG
2b		-21.24	±1.21	-67.53	±4.14	-1.11	±2.44				
3c		-47.49	±7.09	-152.45	±24.23	-2.06	±14.31				

- S32 -

Table S27: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2d/3b (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{av} ave. [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	K _{av} ave [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	error in K _{av}	error ΔG			
283	0.00353357	917.10	±183.42	943.60	±157.27	6.82	±0.20	6.85	±0.17	-10.24
288	0.00347222	588.03	±117.61	35.83	±5.97	6.38	±0.20	3.58	±0.17	-20.34
293	0.00341297	66.92	±13.38	15.88	±2.65	4.20	±0.20	2.76	±0.17	
298	0.0033557	28.48	±5.70	8.47	±1.41	3.35	±0.20	2.14	±0.17	
303	0.00330033	15.28	±3.06	4.71	±0.78	2.73	±0.20	1.55	±0.17	
ΔH	error ΔH	ΔS [10 ⁻³]	error ΔS [10 ⁻³]	error ΔG	error ΔG					
2c	-38.27	-5.07	-121.37	17.33	-2.10					
3b	-41.36	-10.08	-134.54	34.44	-1.27					

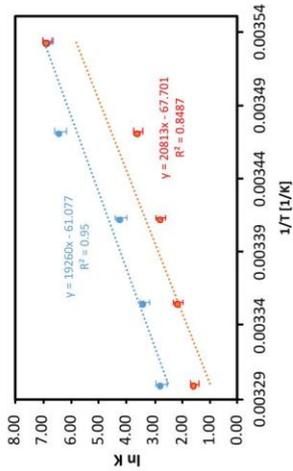


Table S28: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2d/3b (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{av} ave. [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	K _{av} ave [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	error in K _{av}	error ΔG			
283	0.00353357	121.01	±17.29	21.51	±3.07	4.80	±0.14	3.07	±0.14	-4.52
288	0.00347222	32.10	±4.59	10.93	±1.56	3.47	±0.14	2.39	±0.14	-1.71
293	0.00341297	14.54	±2.08	6.32	±0.90	2.68	±0.14	1.84	±0.14	
298	0.0033557	7.40	±1.06	3.95	±0.56	2.00	±0.14	1.37	±0.14	
303	0.00330033	3.67	±0.52	2.65	±0.38	1.30	±0.14	0.97	±0.14	
ΔH	error ΔH	ΔS [10 ⁻³]	error ΔS [10 ⁻³]	error ΔG	error ΔG					
2d	-28.90	±2.24	-93.02	±7.65	-1.18					
3b	-17.78	±0.85	-56.90	±2.90	-0.83					

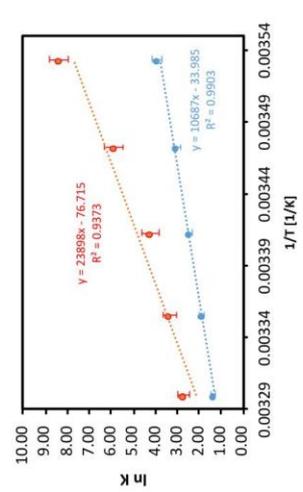


Table S26: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2b/3d (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{av} ave. [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	K _{av} ave [L/mol]	STD error K _{av} [L/mol]	error in K _{av}	error ΔG			
283	0.00353357	133.63	±58.10	21818.46	±12329.45	4.90	±0.43	9.99	±0.57	±5.39
288	0.00347222	41.97	±11.60	297.75	±87.82	3.74	±0.28	5.70	±0.29	-2.46
293	0.00341297	22.45	±5.55	110.97	±25.70	3.11	±0.25	4.71	±0.27	
298	0.0033557	13.95	±3.56	60.04	±16.52	2.64	±0.26	4.10	±0.28	
303	0.00330033	9.32	±2.62	37.78	±10.58	2.23	±0.28	3.63	±0.28	
ΔH	error ΔH	ΔS [10 ⁻³]	error ΔS [10 ⁻³]	error ΔG	error ΔG					
2b	-22.00	±2.67	-0.07	±0.01	-1.58					
3d	-49.26	±14.36	-0.16	±0.05	-2.46					

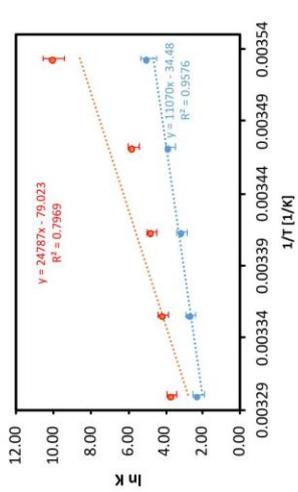
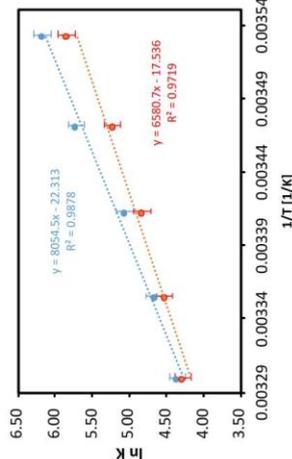


Table S30: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2d/3d (energy values in kcal/mol)

T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{sa} ave. [L/mol]	STD error K _{sa} [L/mol]	K _{sa} ave [L/mol]	STD error K _{sa} [L/mol]	error in K _{sa}	ln K _{sa}	error in K _{sa}	ln K _{sa}	error in K _{sa}	ΔH	error ΔH	ΔS [10 ⁻³]	error ΔS [10 ⁻³]	ΔG	error ΔG	
283	0.00353357	477.36	±53.04	343.24	±38.14	6.17	5.84	±0.11	5.84	±0.11	-16.01	±1.03	-44.34	±3.51	-2.79	±2.07	
288	0.00347222	304.12	±33.79	185.15	±20.57	5.72	±0.11	5.22	±0.11	5.22	±0.11	5.72	±0.11	4.82	±0.11	4.82	±0.11
293	0.00341297	158.16	±17.57	124.49	±13.83	5.06	±0.11	4.82	±0.11	4.82	±0.11	4.82	±0.11	4.52	±0.11	4.52	±0.11
298	0.0033557	105.64	±11.74	92.00	±10.22	4.66	±0.11	4.52	±0.11	4.52	±0.11	4.52	±0.11	4.28	±0.11	4.28	±0.11
303	0.00330033	77.68	±8.63	71.97	±8.00	4.35	±0.11	4.28	±0.11	4.28	±0.11	4.28	±0.11	4.00	±0.11	4.00	±0.11



6. Comparison of thermodynamic parameters determined by ³¹P NMR titration and DOSY experiments

Table S31: Comparison of thermodynamic parameters determined by ³¹P NMR titration and DOSY experiments (values in kcal/mol, free energy calculated for 298K)

Lewis pair	³¹ P NMR titration				DOSY experiments							
	ΔH ave. [10 ⁻³]	ΔS ave. [10 ⁻³]	ΔG ave. [10 ⁻³]	error [10 ⁻³]	ΔH ave. [10 ⁻³]	ΔS ave. [10 ⁻³]	ΔG ave. [10 ⁻³]	error [10 ⁻³]				
2b/3b	-8.9	±29.4	-29.1	±1.0	-0.2	±0.6	-7.6	±0.29	-21.8	±1.0	-1.2	±0.6
2b/3c	-10.2	±14.0	-25.3	±0.5	-2.6	±0.3	-21.2	±1.21	-67.5	±4.1	-1.1	±2.4
2b/3d	-9.6	±7.3	-21.8	±0.3	-3.1	±0.2	-22.0	±2.67	-0.1	±0.0	-1.6	±5.4
2c/3b	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-38.3	±5.1	-121.4	±17.3	-2.1	±10.2
2d/3b	-8.5	±7.0	-19.4	±0.2	-2.7	±0.1	-28.9	±2.2	-93.0	±7.7	-1.2	±4.5
2d/3c	-8.0	±29.5	-14.7	±1.0	-3.6	±0.6	-23.1	±0.4	-71.1	±1.5	-1.9	±0.9
2d/3d	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-16.1	±1.0	-44.3	±3.5	-2.8	±2.1

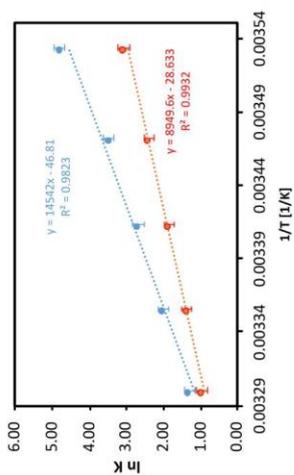
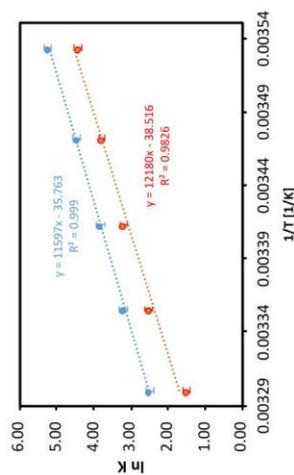


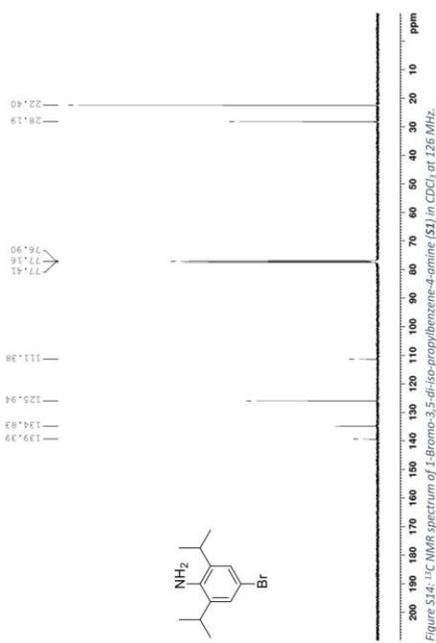
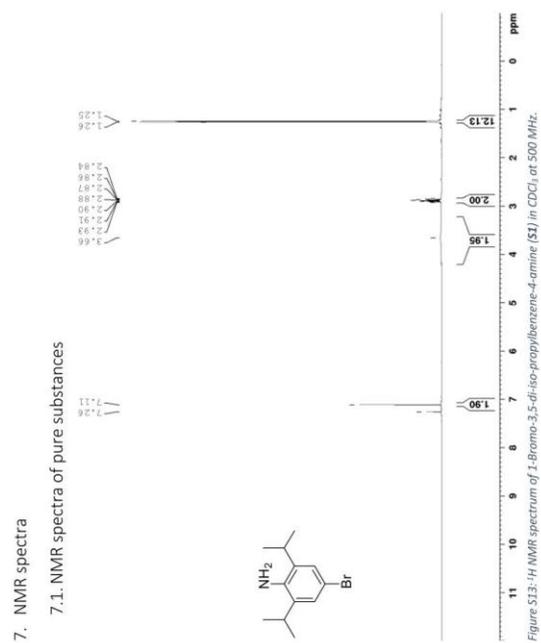
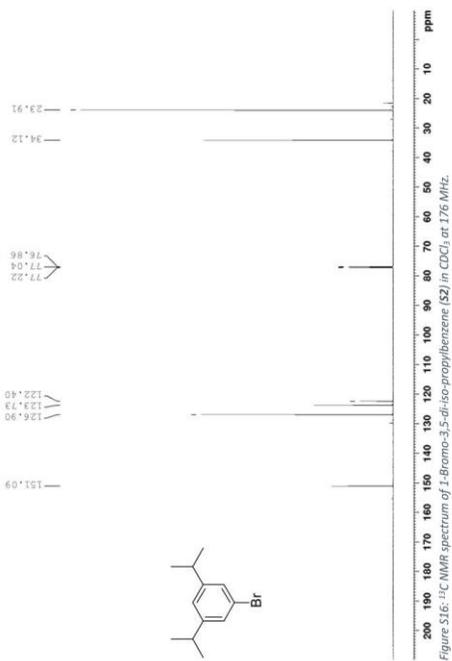
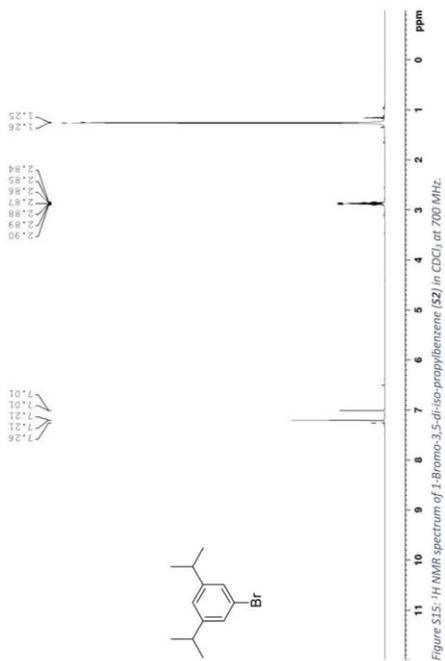
Table S29: Thermodynamic parameters from DOSY experiments of 2d/3c (energy values in kcal/mol)

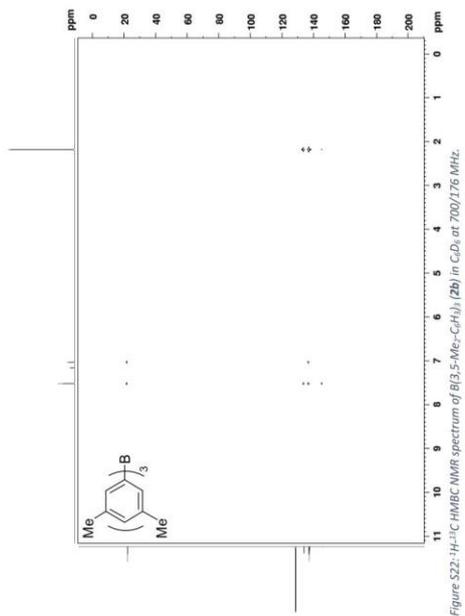
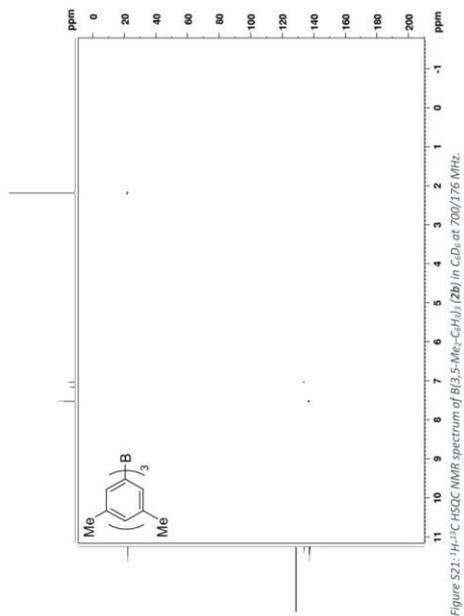
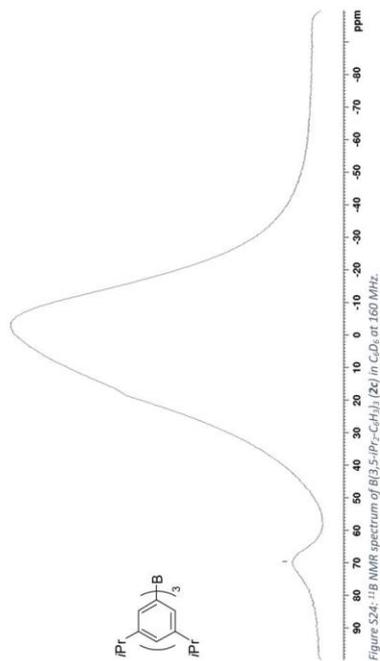
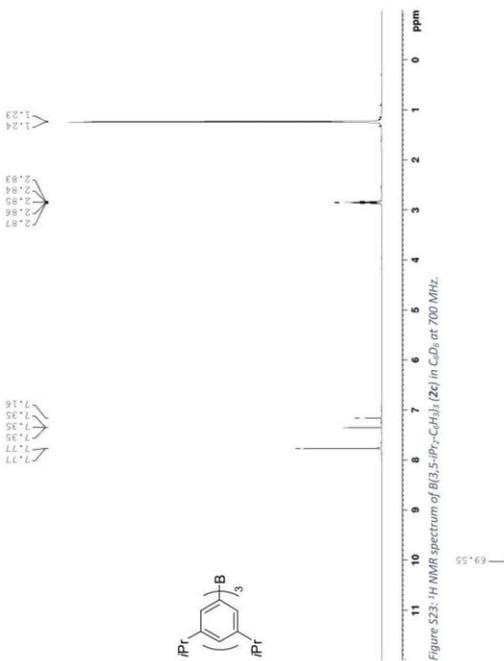
T [K]	1/T [K ⁻¹]	K _{sa} ave. [L/mol]	STD error K _{sa} [L/mol]	K _{sa} ave [L/mol]	STD error K _{sa} [L/mol]	error in K _{sa}	ln K _{sa}	error in K _{sa}	ln K _{sa}	error in K _{sa}	ΔH	error ΔH	ΔS [10 ⁻³]	error ΔS [10 ⁻³]	ΔG	error ΔG	
283	0.00353357	187.79	±18.78	82.89	±7.54	5.24	±0.10	4.42	±0.09	4.42	±0.09	-23.05	±0.43	-71.07	±1.47	-1.87	±0.87
288	0.00347222	86.63	±8.66	43.89	±3.99	4.46	±0.10	3.78	±0.09	3.78	±0.09	-24.20	±1.86	-76.54	±6.34	-1.40	±3.75
293	0.00341297	45.68	±4.57	24.31	±2.21	3.82	±0.10	3.19	±0.09	3.19	±0.09						
298	0.0033557	24.47	±2.45	12.31	±1.12	3.20	±0.10	2.51	±0.09	2.51	±0.09						
303	0.00330033	12.02	±1.20	4.45	±0.40	2.49	±0.10	1.49	±0.09	1.49	±0.09						

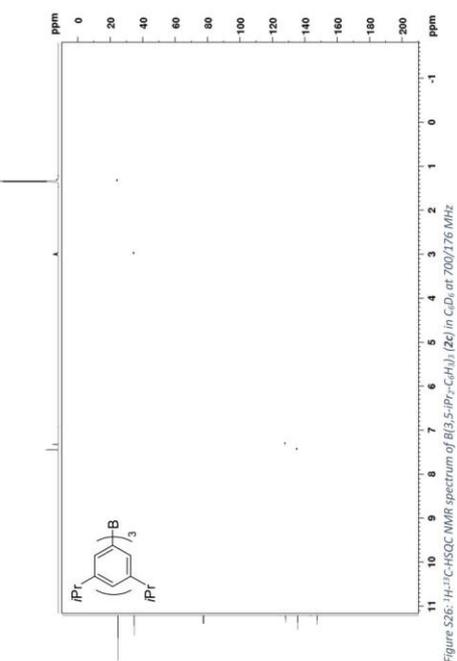
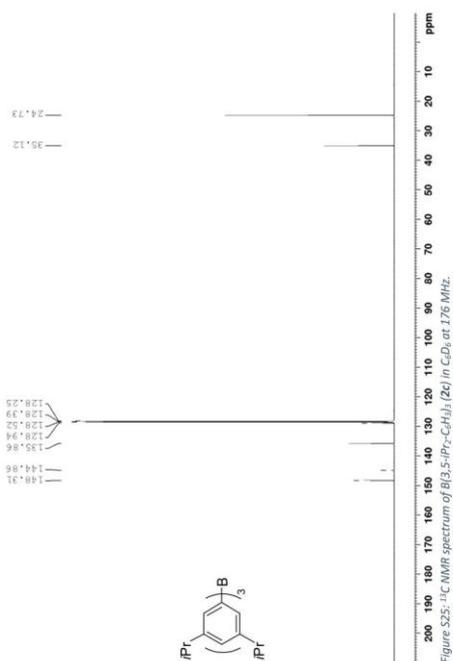
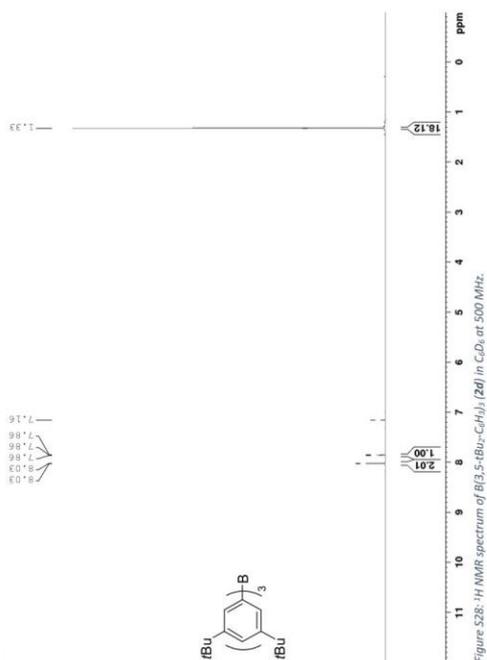
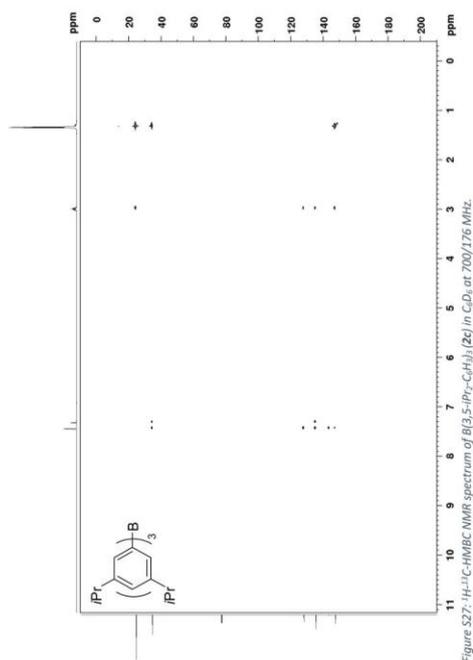


7. NMR spectra

7.1. NMR spectra of pure substances







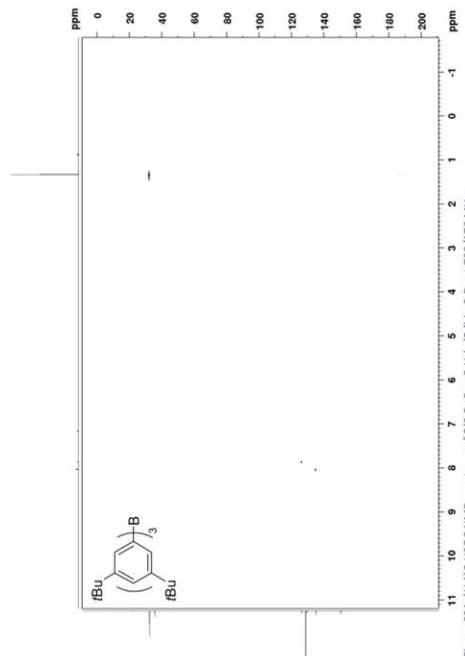


Figure S31: ^1H - ^{13}C -HSQC NMR spectrum of $\text{B}(\text{3,5-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**2d**) in CDCl_3 at 700/176 MHz.

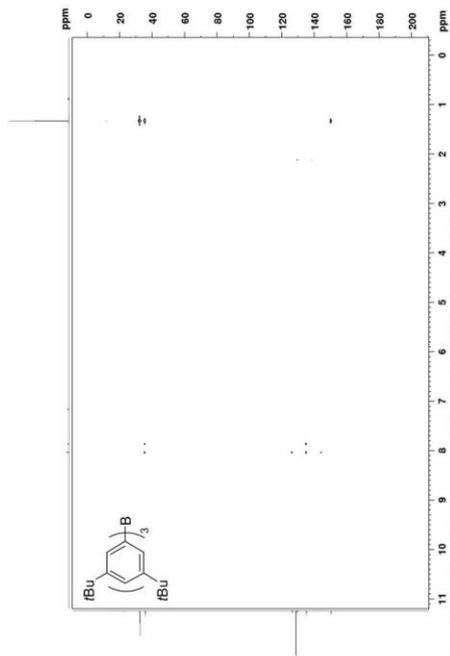


Figure S32: ^1H - ^{13}C -HMBC NMR spectrum of $\text{B}(\text{3,5-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**2d**) in CDCl_3 at 700/176 MHz.

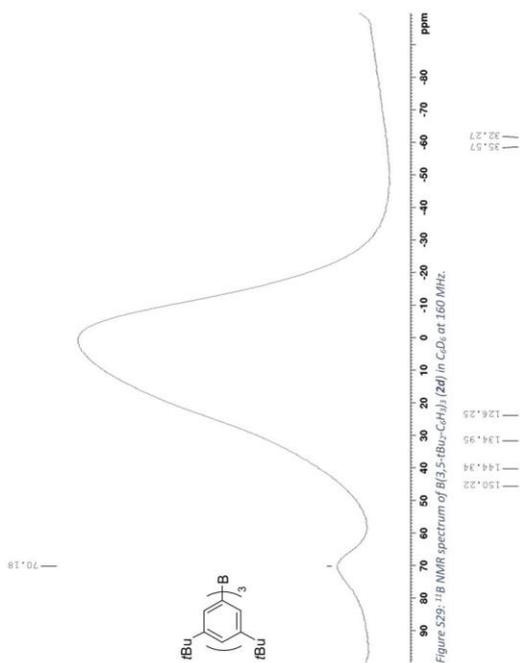


Figure S29: ^1H NMR spectrum of $\text{B}(\text{3,5-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**2d**) in CDCl_3 at 160 MHz.

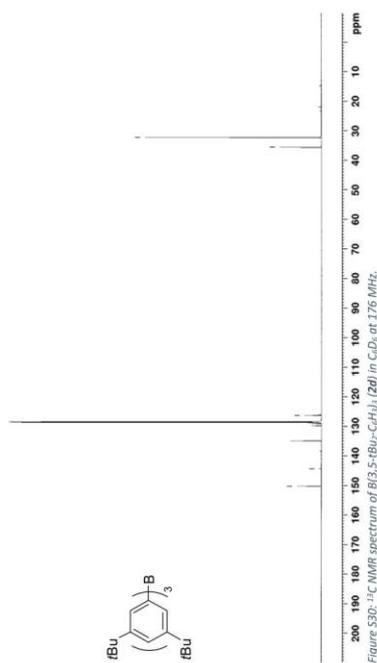
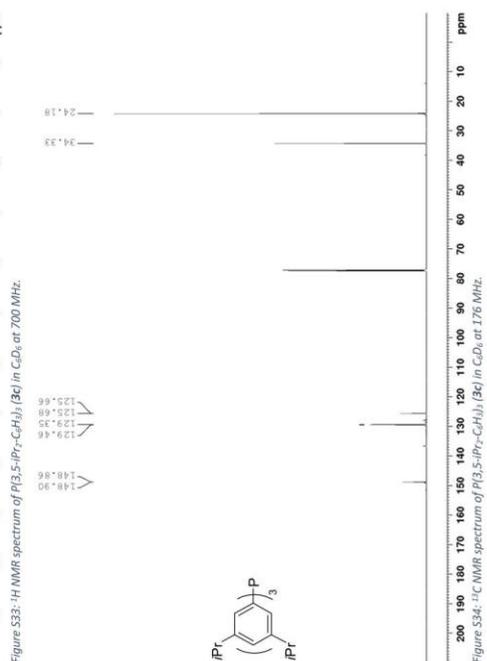
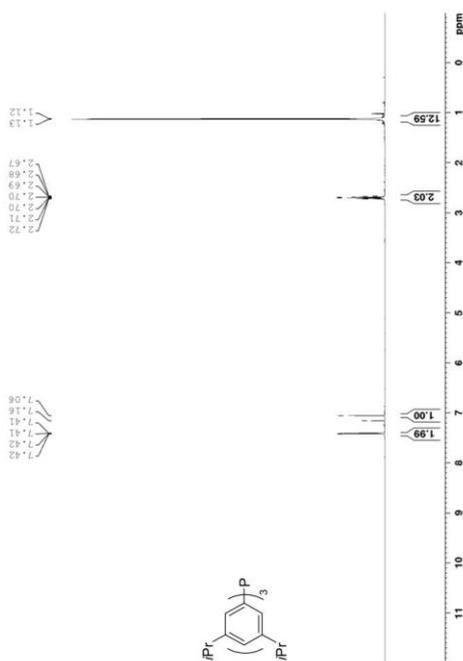
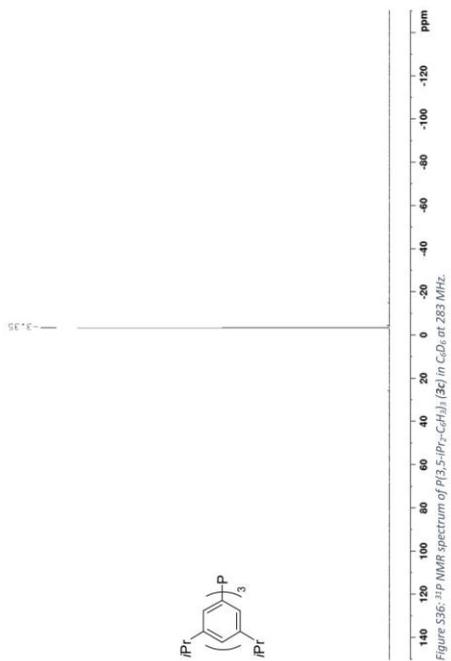
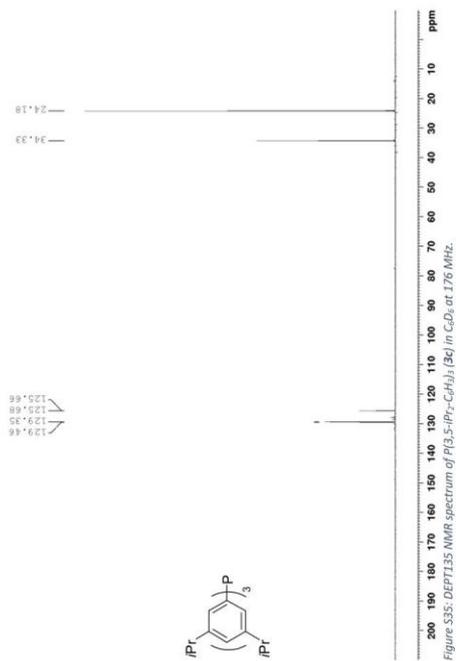


Figure S30: ^{13}C NMR spectrum of $\text{B}(\text{3,5-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**2d**) in CDCl_3 at 176 MHz.



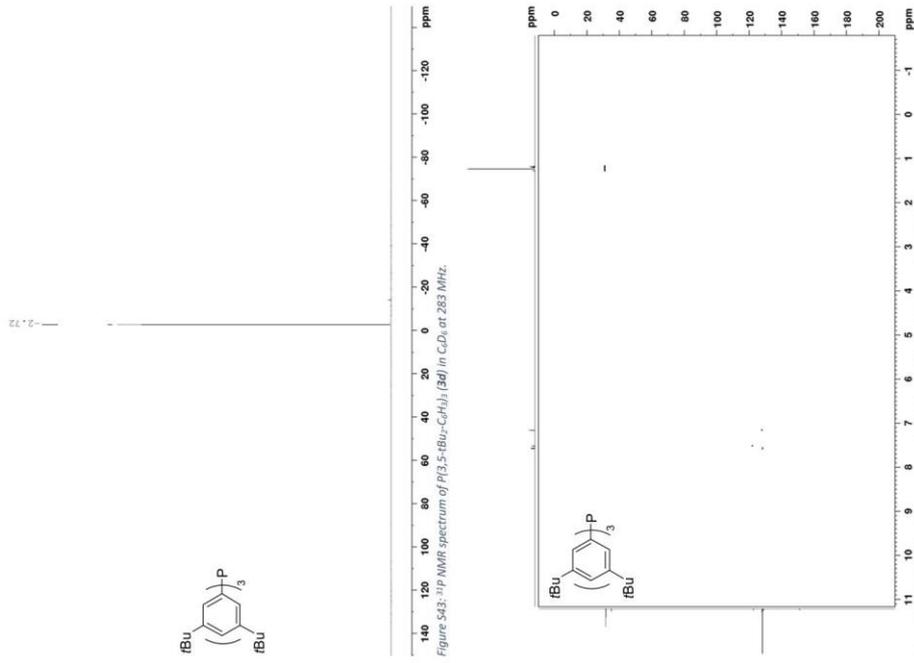
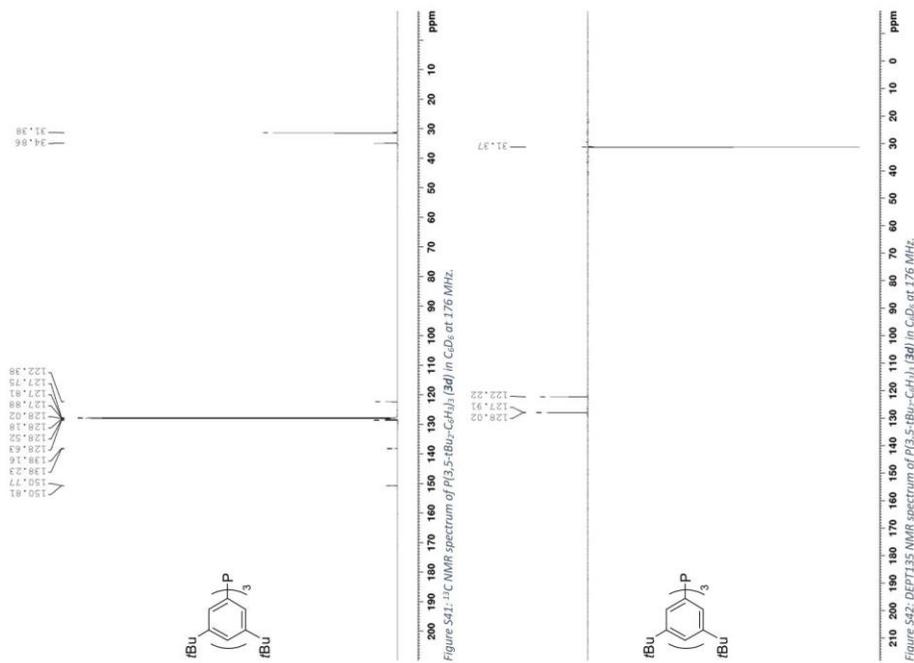


Figure S44: ^1H - ^{13}C -HSQC NMR spectrum of $\text{P}(\text{3,5-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (**3d**) in CDCl_3 at 700/176 MHz.



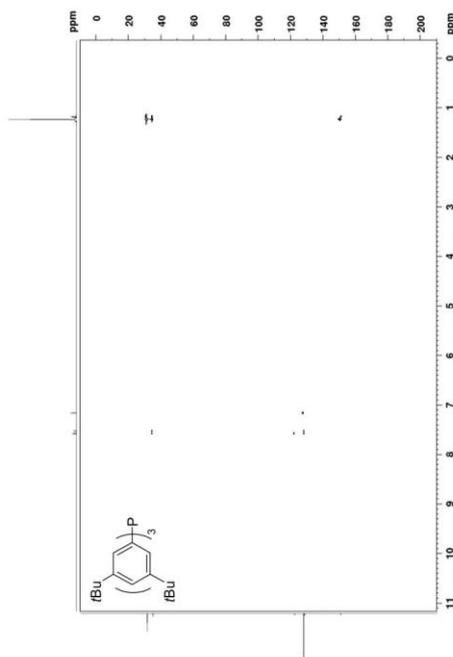


Figure S45: ^{13}C -HMBC NMR spectrum of $\text{P}(\text{tBu})_3$ (3d) in CDCl_3 at 700/176 MHz.

Figure S47: ^{13}C NMR spectrum of $\text{N}(\text{tBu})_3$ (A1) in CDCl_3 at 176 MHz. Signal at 27.1 ppm due to CH residues.

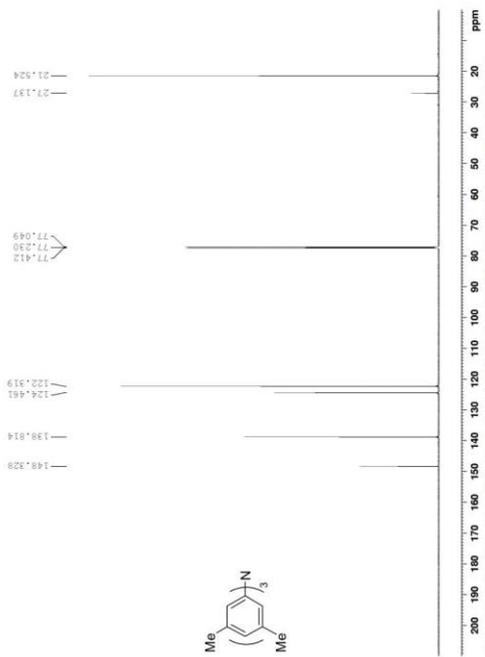


Figure S48: DEPT135 NMR spectrum of $\text{N}(\text{tBu})_3$ (A1) in CDCl_3 at 176 MHz. Signal at 27.1 ppm due to CH residues.

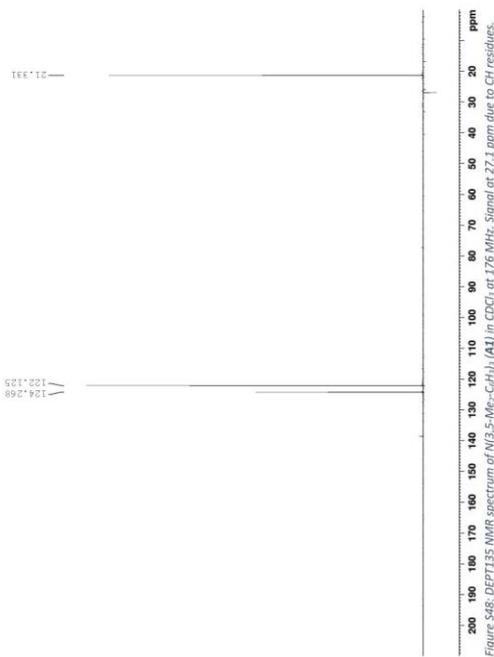
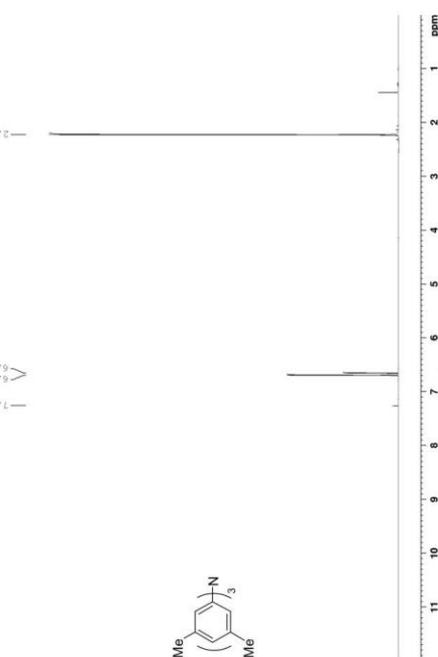
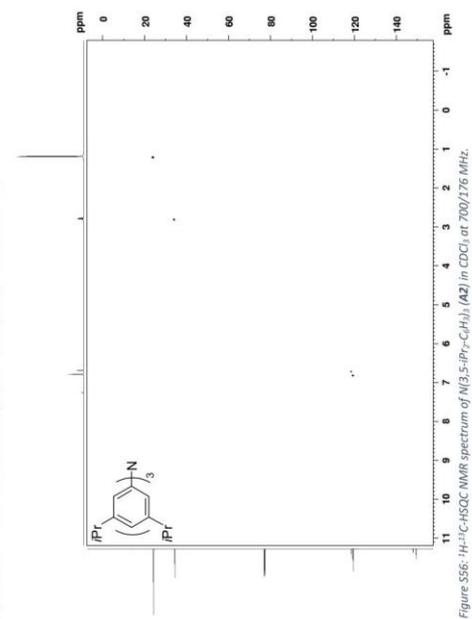
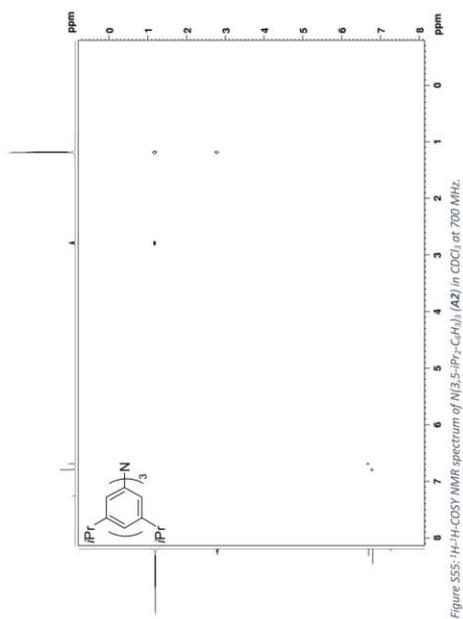
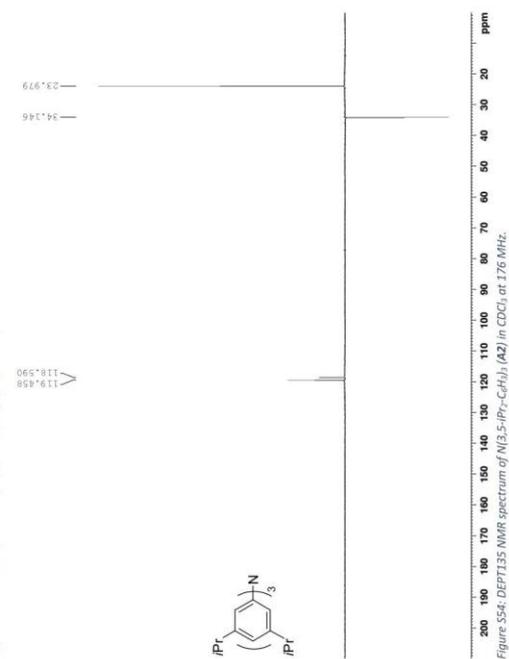
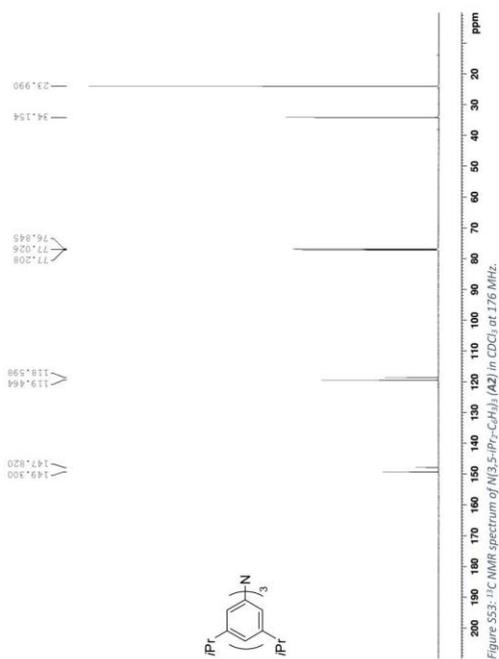
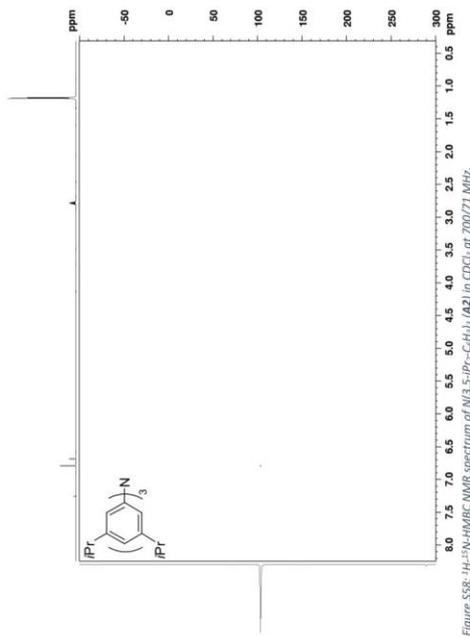
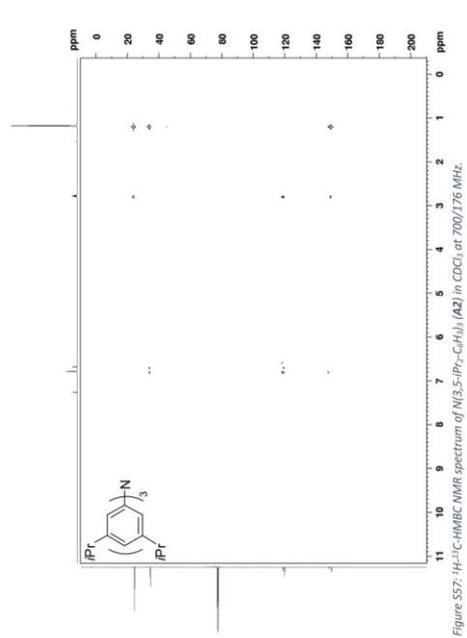
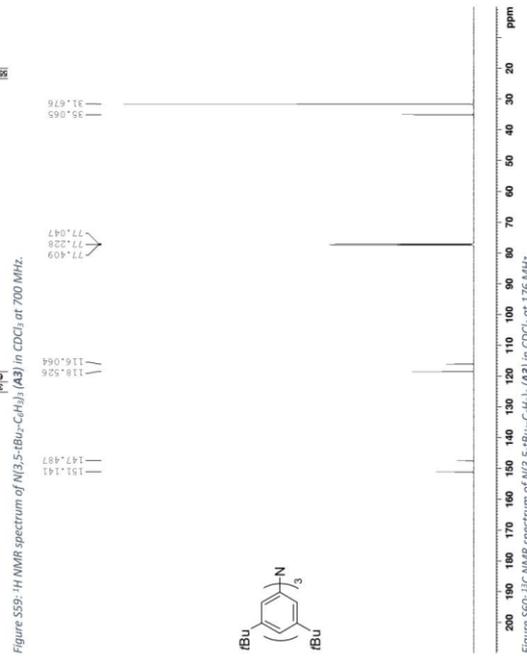
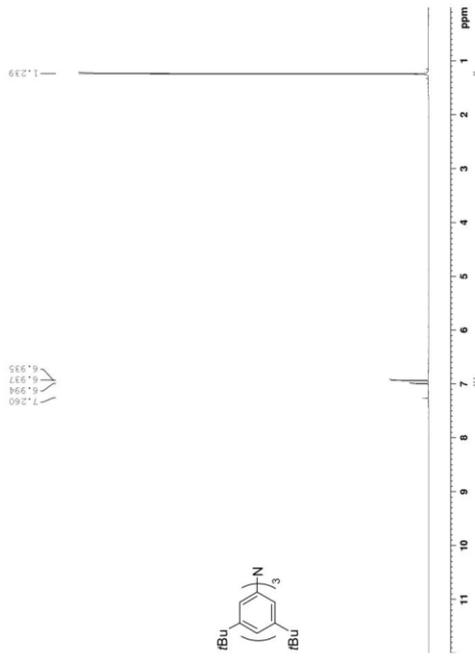
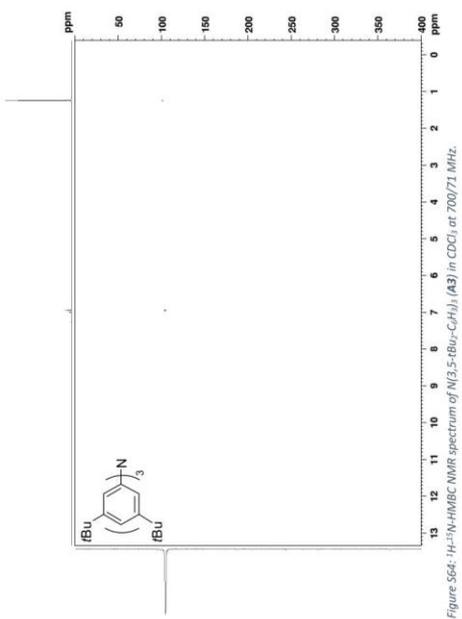
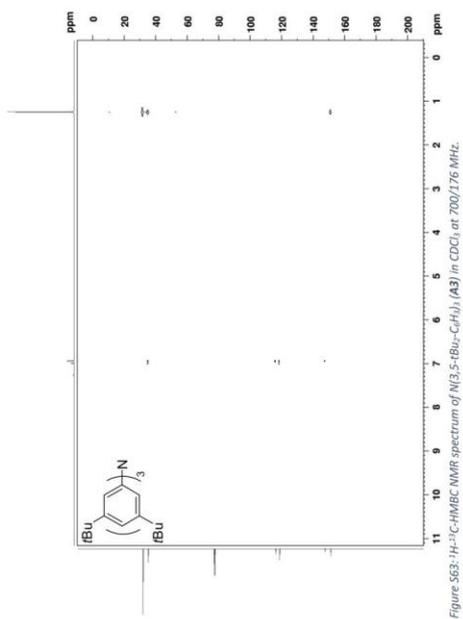
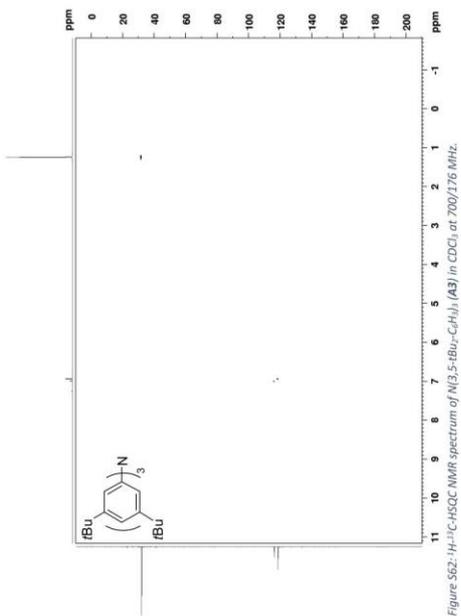
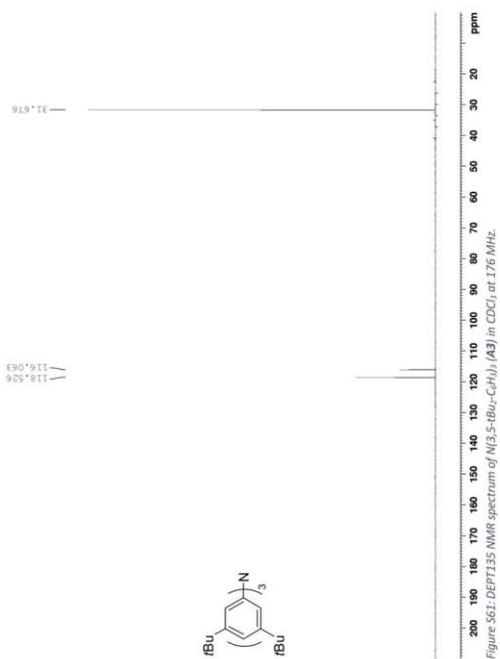


Figure S46: ^1H NMR spectrum of $\text{N}(\text{tBu})_3$ (A1) in CDCl_3 at 700 MHz.









7.2. NMR spectra of Lewis pairs

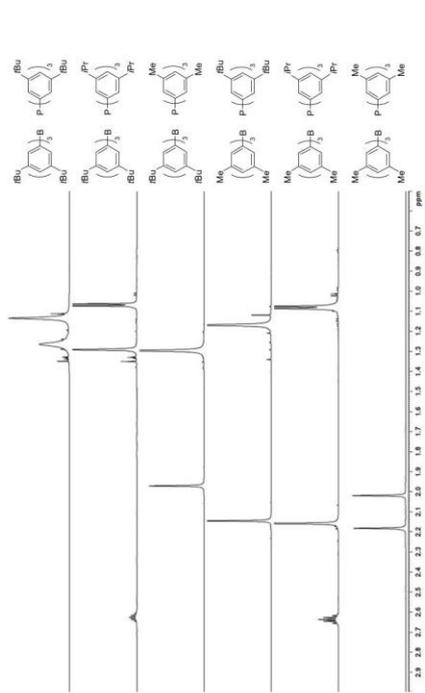


Figure S65: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3c), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3d), B(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3e).

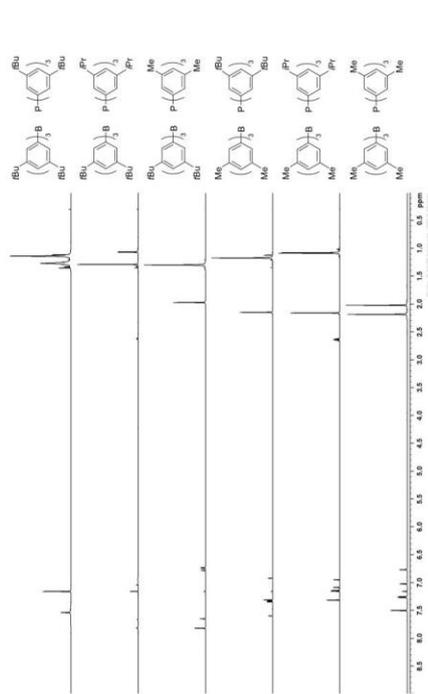


Figure S66: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3c), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3d), B(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3e).

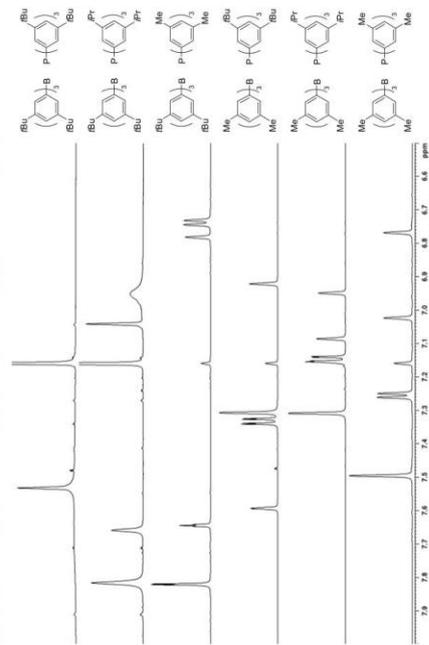


Figure S67: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3c), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3d), B(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3e).

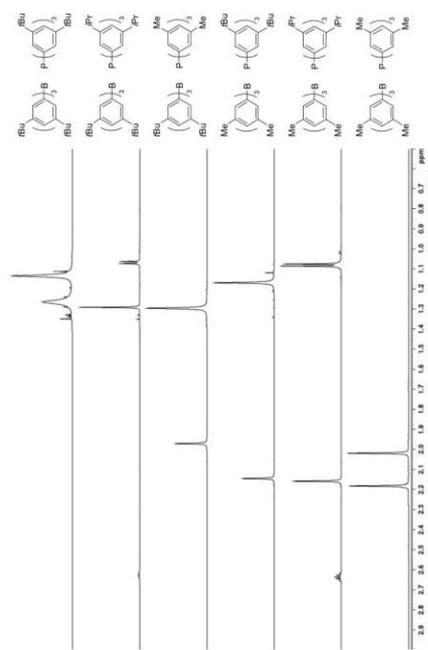


Figure S68: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3c), B(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3d), B(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$) $_3$ (3e).

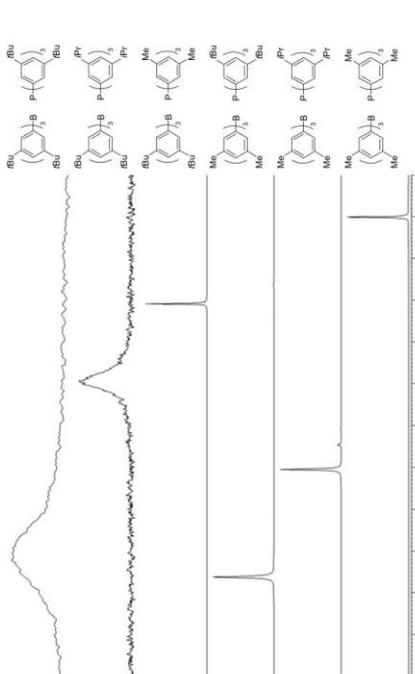


Figure S71: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 283 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d), B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d).

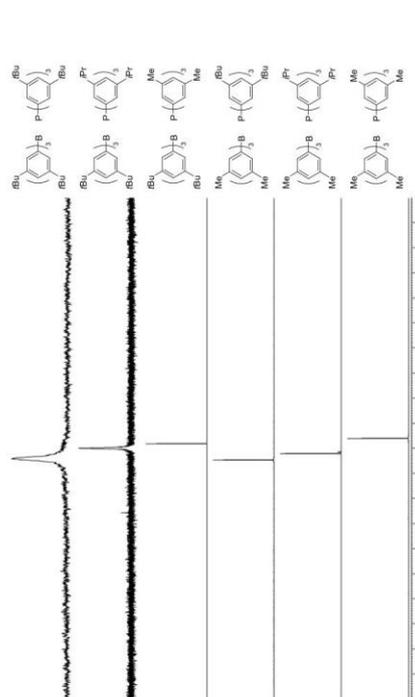


Figure S69: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 283 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3b), B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d) and B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d).

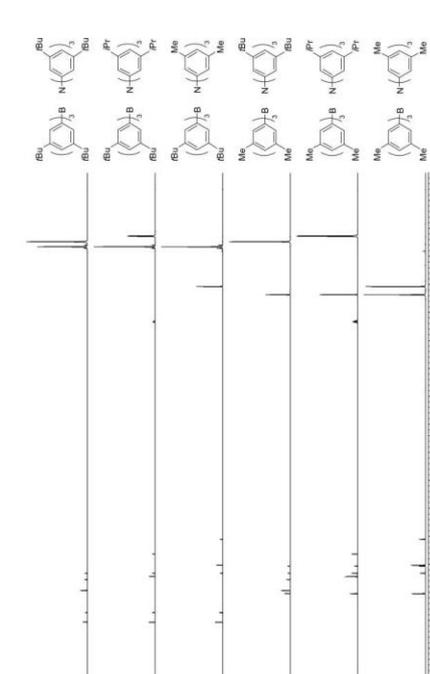


Figure S72: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/N(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (A1), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/N(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (A3), B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/N(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (A3), B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/N(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (A3).

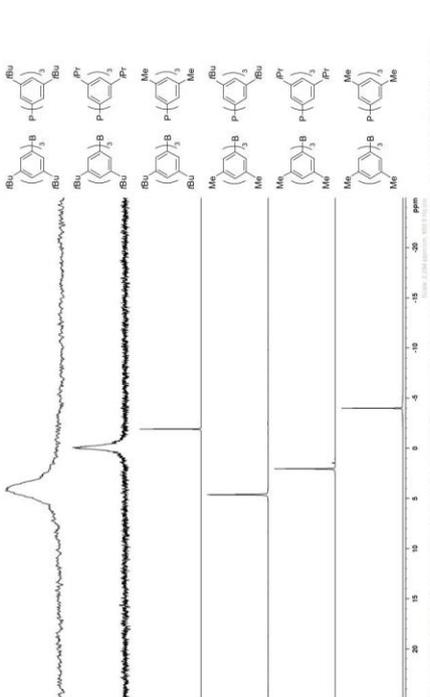


Figure S70: ^1H NMR spectra (C_6D_6 , 283 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3b), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d), B(3,5-Me $_2$ -C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2b)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d), B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d) and B(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (2d)/P(3,5-*i*-Bu-C $_6\text{H}_3$) $_2$ (3d).

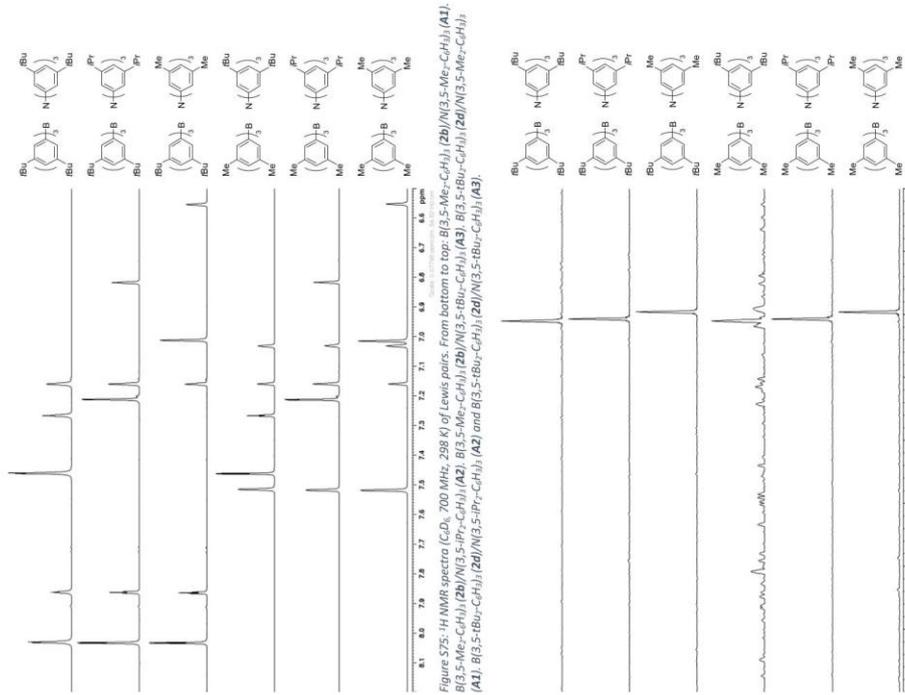


Figure S75: ¹H NMR spectra (C₆D₆, 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A2), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A5), B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A2) and B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (A3).

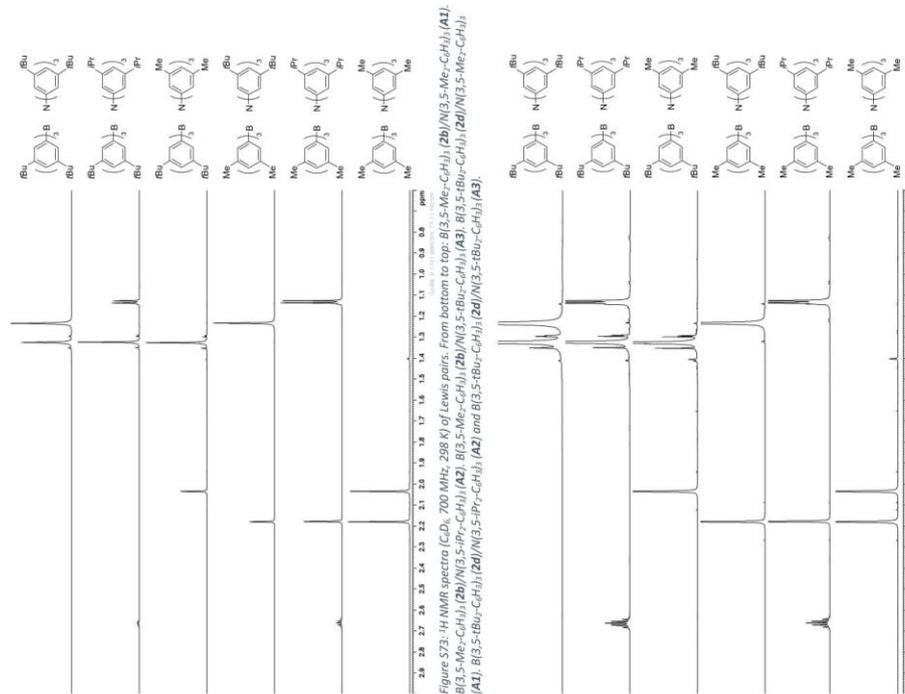
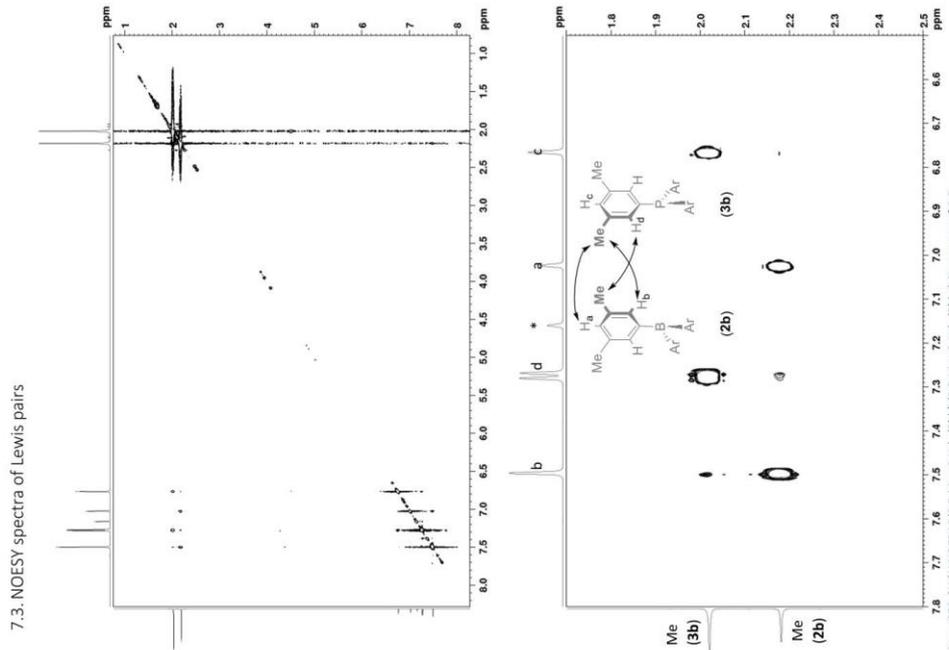
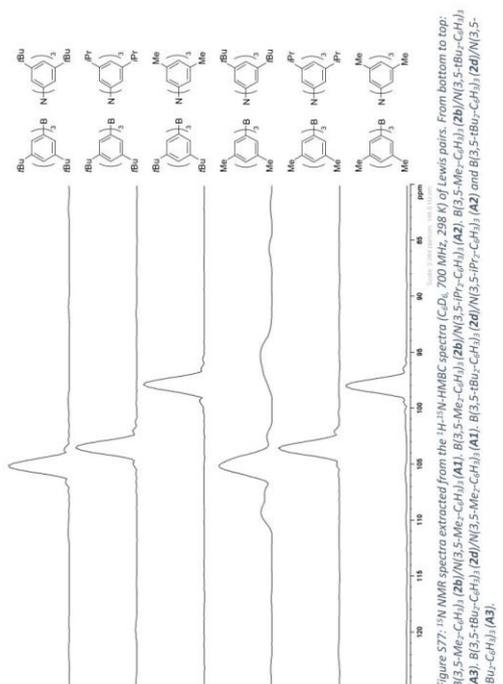


Figure S74: ¹H NMR spectra (C₆D₆, 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A2), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A5), B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A2) and B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (A3).

Figure S76: ¹³C NMR spectra extracted from the ¹H-¹³C-HMBC spectra (C₆D₆, 700 MHz, 298 K) of Lewis pairs. From bottom to top: B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A2), B(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Pr₂-C₆H₃)₂ (A1), B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-Me₂-C₆H₃)₂ (A5) and B(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (2b)/N(3,5-tBu₂-C₆H₃)₂ (A3).



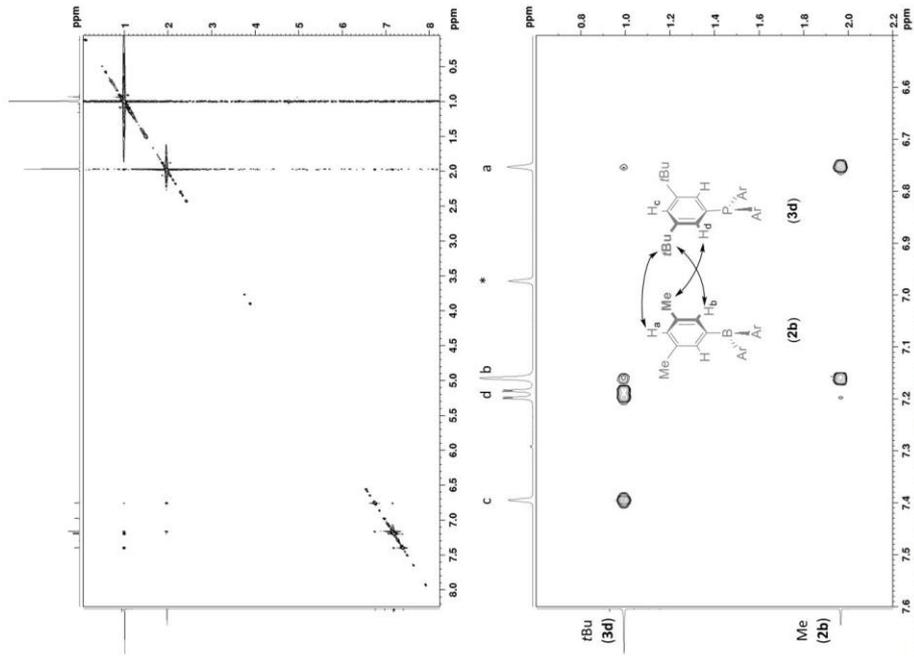


Figure 580: ^1H - ^1H NOESY B(3,5-Me₂-C₆H₃)(2b)/P(3,5-tBu₂-C₆H₃)(3d). * Resonance of CD₂

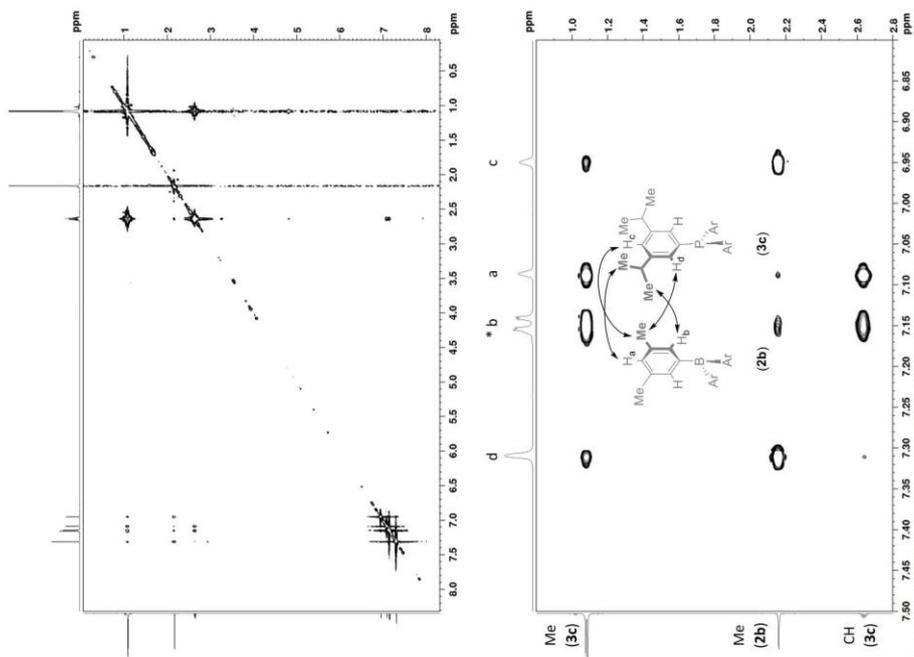
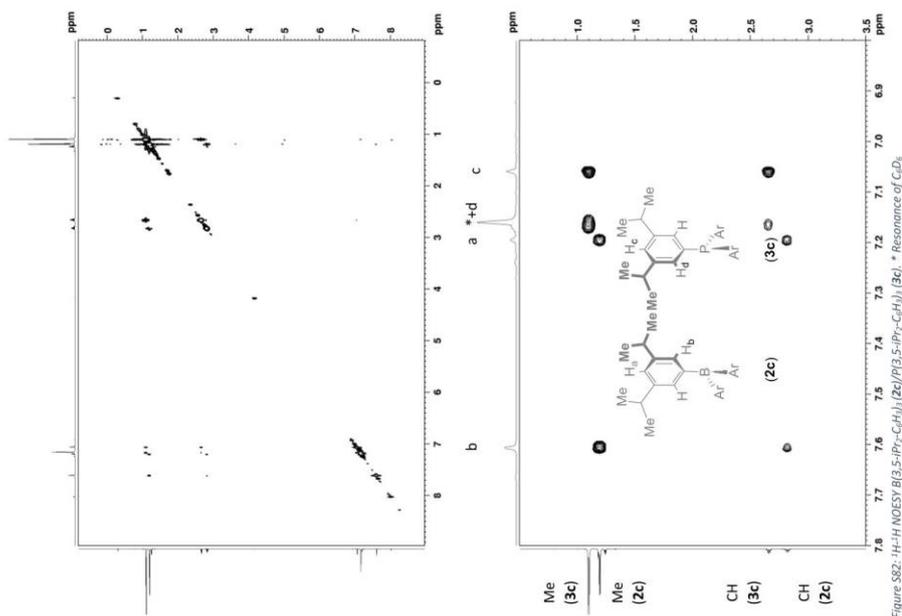
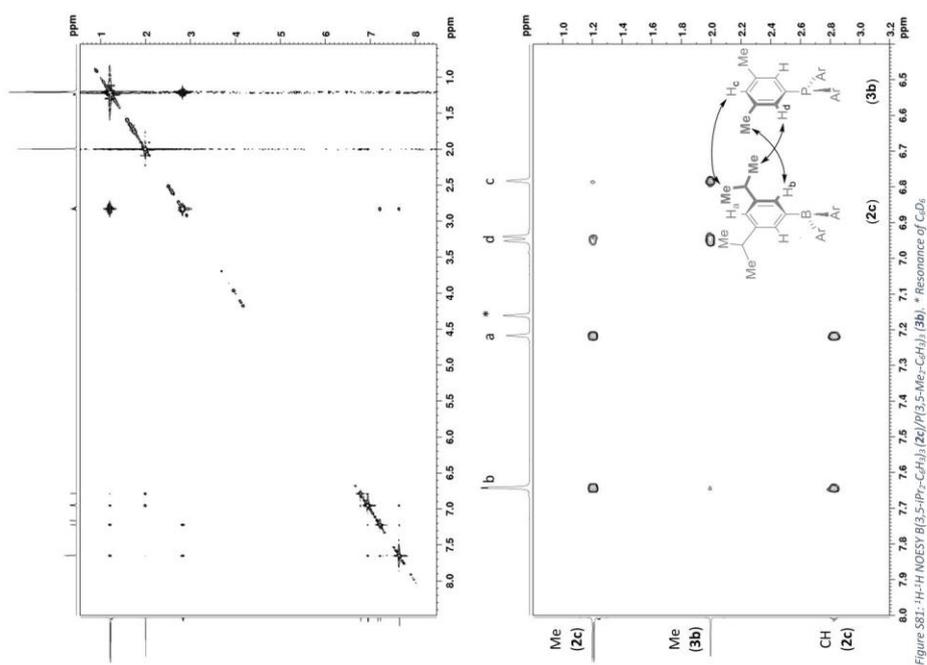


Figure 579: ^1H - ^1H NOESY B(3,5-Me₂-C₆H₃)(2b)/P(3,5-PP₂-C₆H₃)(3c). * Resonance of CD₂



-S74-



-S73-

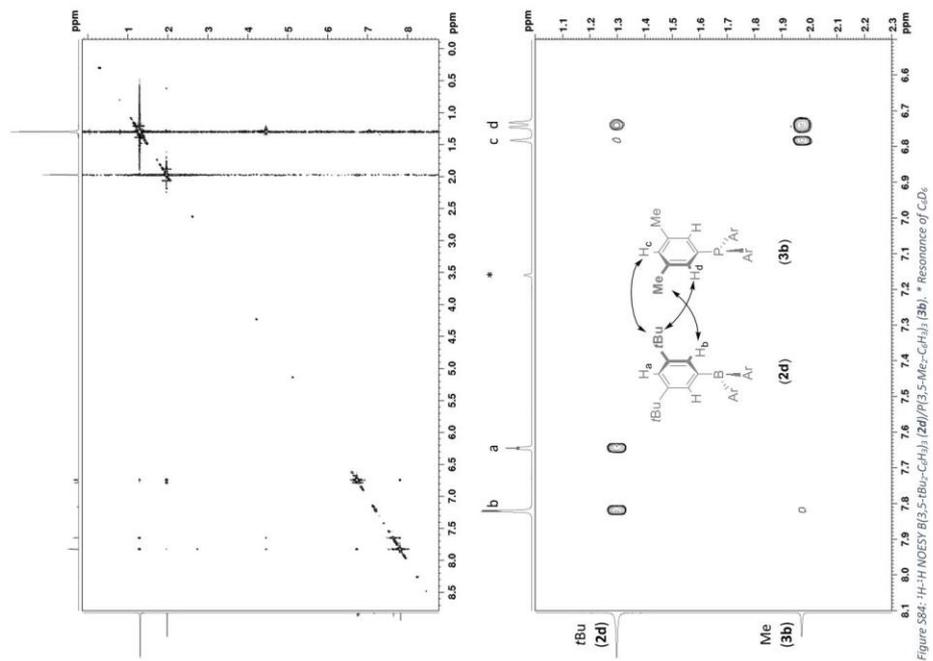


Figure S82: ^1H - ^1H NOESY $\text{B}(\text{I}3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2d)/ $\text{P}(\text{I}3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3b). * Resonance of C_6D_6

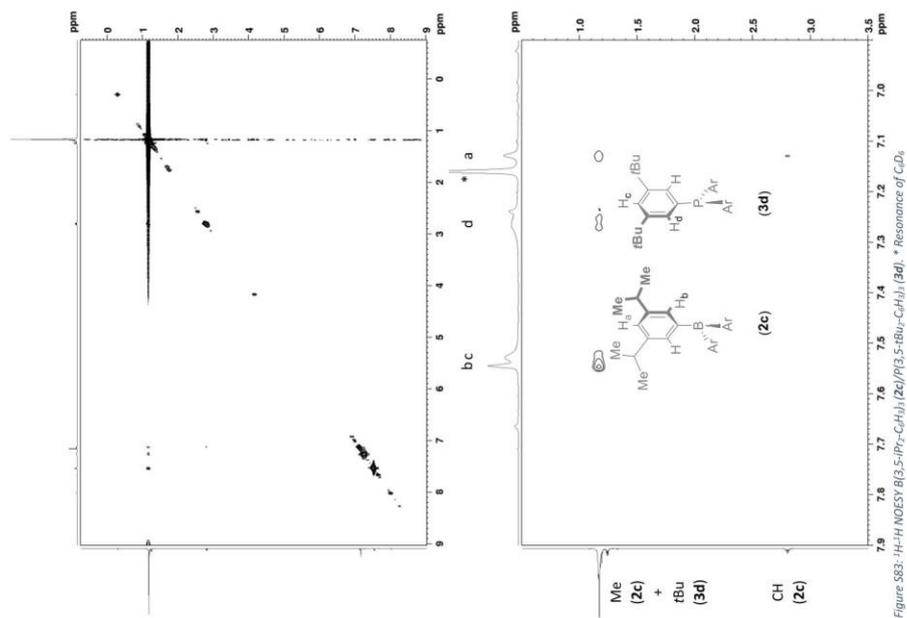
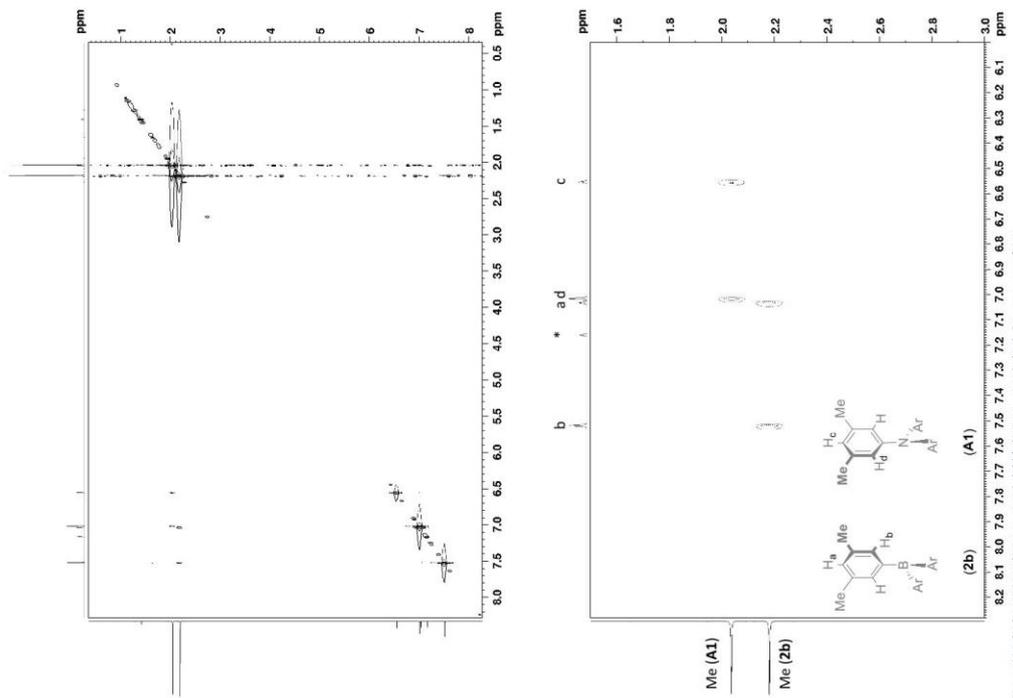
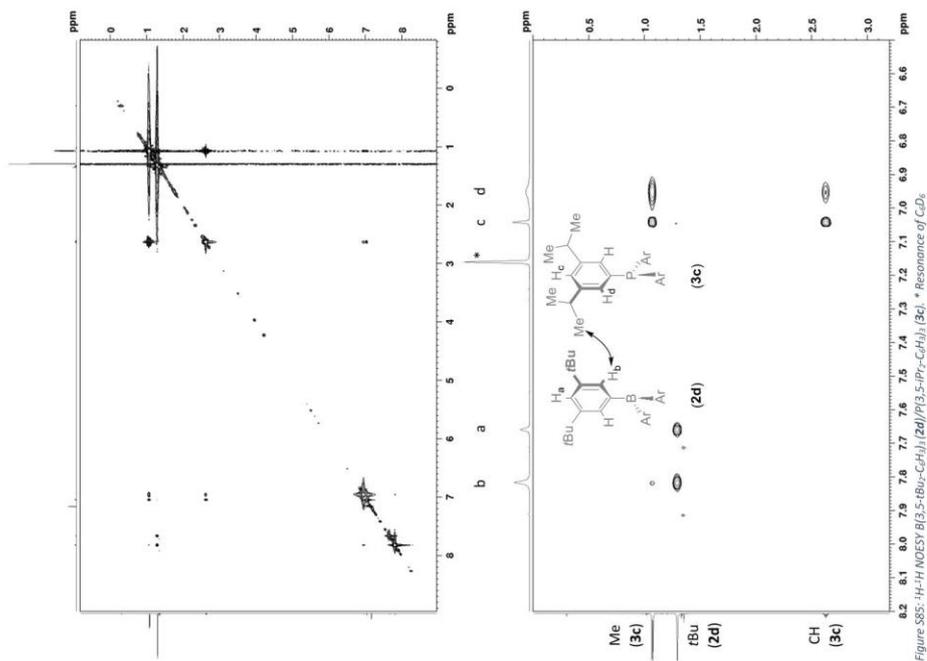


Figure S83: ^1H - ^1H NOESY $\text{B}(\text{I}3,5\text{-IPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$ (2c)/ $\text{P}(\text{I}3,5\text{-tBu}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_3$ (3d). * Resonance of C_6D_6



- S78 -



- S77 -

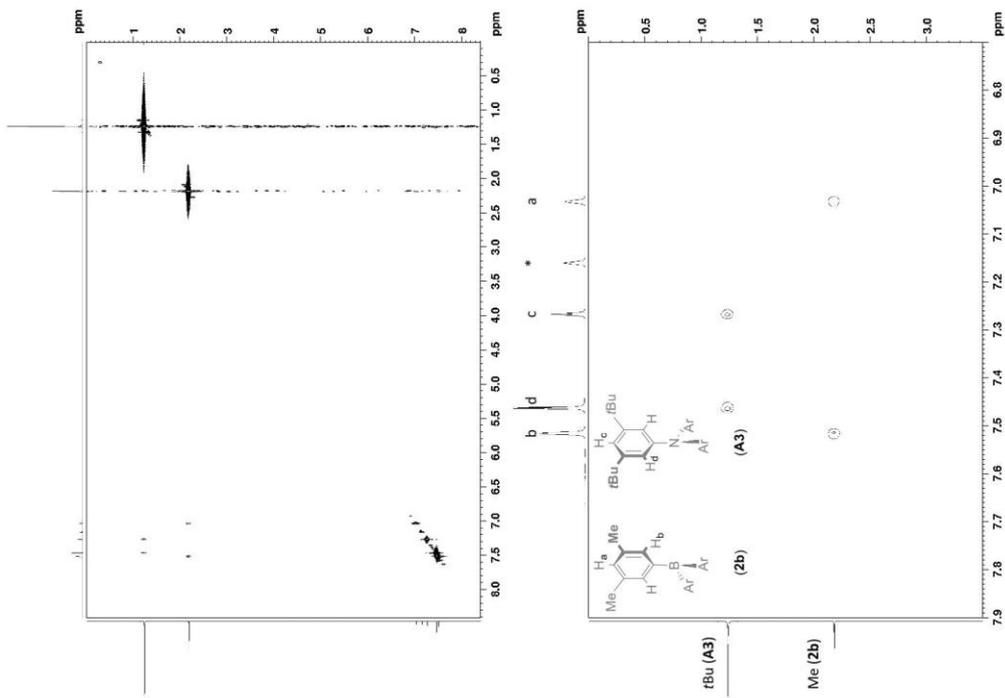


Figure S88: ^1H - ^1H NOESY ^1H (3.5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$)(2b)/N(3,5-tBu $_2$ -C $_6$ H $_3$)(A3). * Resonance of C $_6$ D $_6$

- S80 -

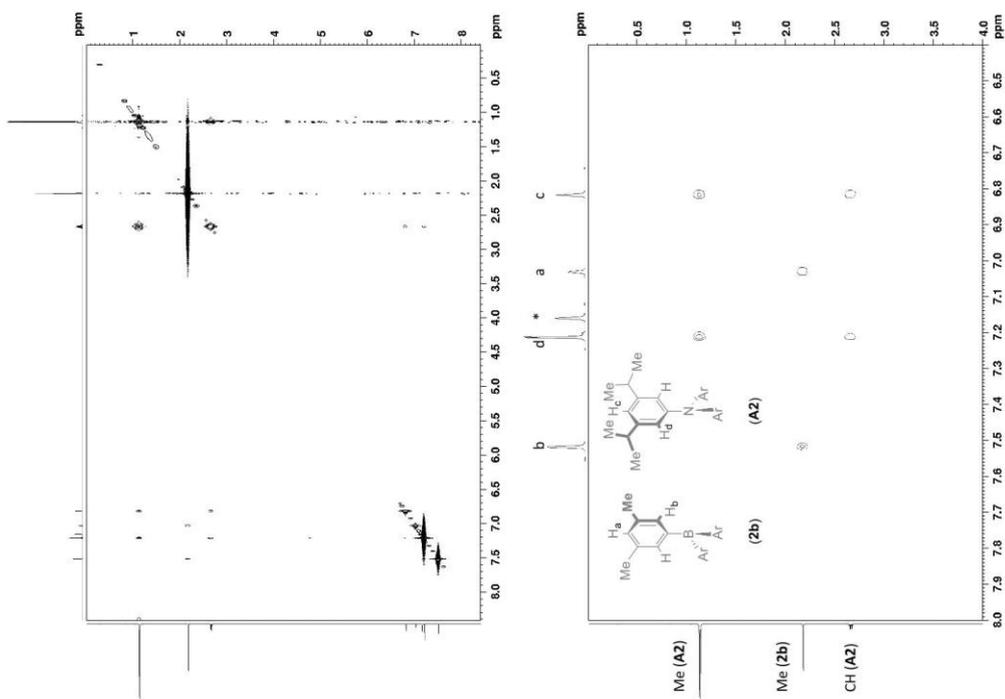
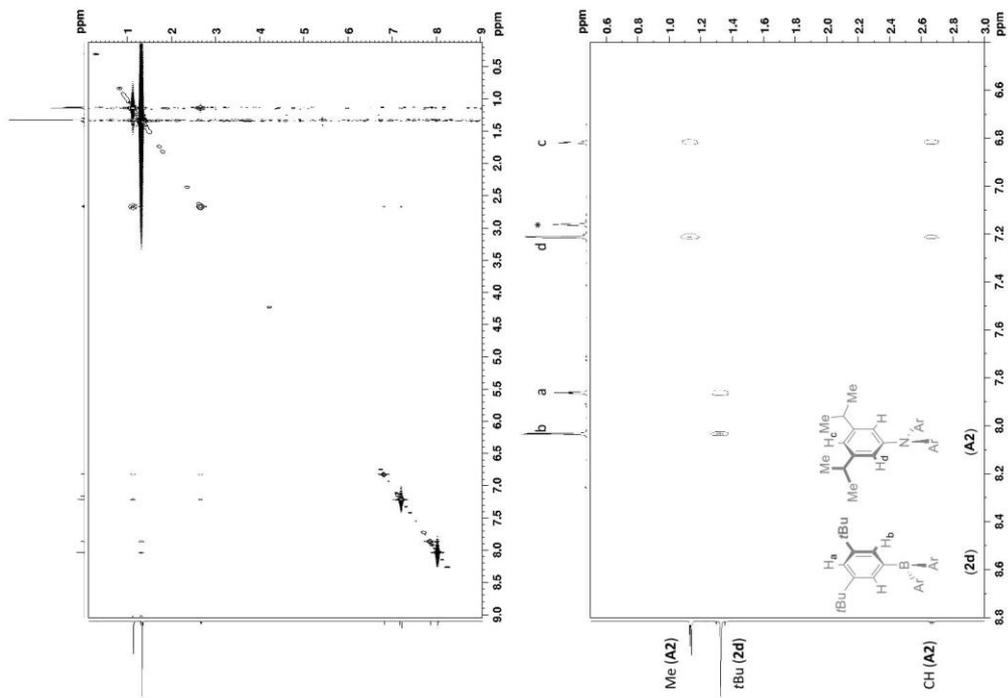
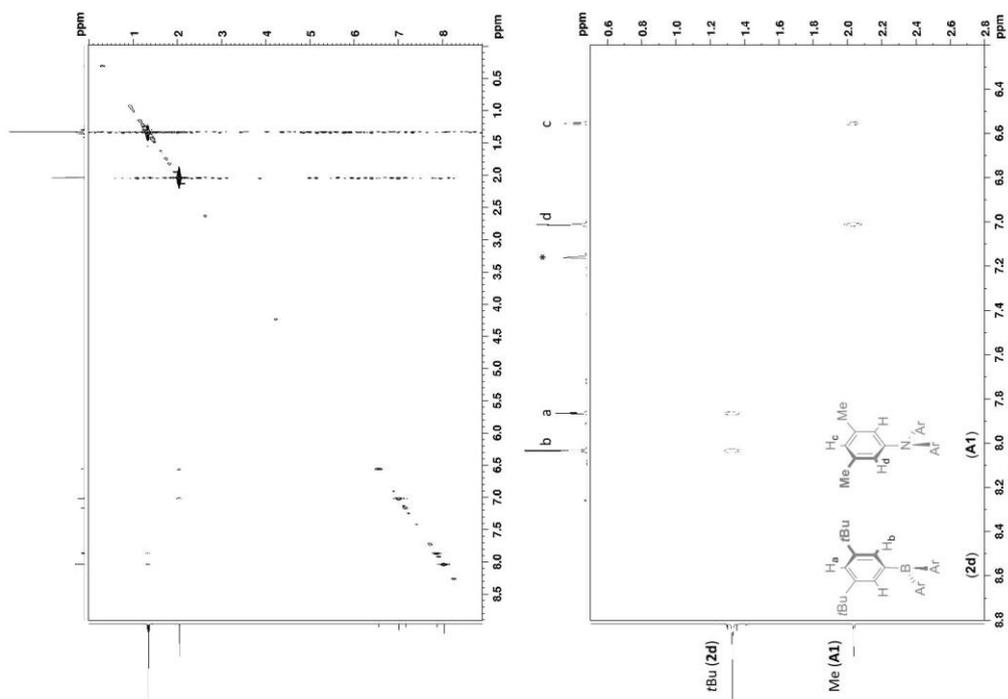


Figure S87: ^1H - ^1H NOESY ^1H (3.5-Me $_2$ -C $_6$ H $_3$)(2b)/N(3,5-Pr $_2$ -C $_6$ H $_3$)(A2). * Resonance of C $_6$ D $_6$

- S79 -

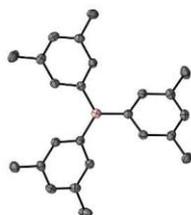


- S82 -



- S81 -

8. Crystal structures
tris-(3,5-dimethylphenyl)borane (**2b**)



Crystal data and structure refinement for BS_0143n_0m_a (**2b**).

CCDC	2255775
Identification code	cu_BS_0143n_0m_a
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₇ B
Formula weight	326.26
Temperature	120(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 20.9990(6) Å b = 20.9990(6) Å c = 8.0523(4) Å α = 90° β = 90° γ = 120°
Volume	3075.0(2) Å ³
Z	6
Density (calculated)	1.057 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.433 mm ⁻¹
F(000)	1056
Crystal size	0.200 x 0.140 x 0.120 mm ³
Theta range for data collection	6.010 to 74.471°
Index ranges	-23<h<=26, -26<k<=26, -8<l<=9
Reflections collected	49101
Independent reflections	1396 [R(int) = 0.0514]
Completeness to theta = 67.679°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1396 / 0 / 76
Goodness-of-fit on F ²	0.824
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1153
R indices (all data)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.1193
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.272 and -0.196 e.Å ⁻³

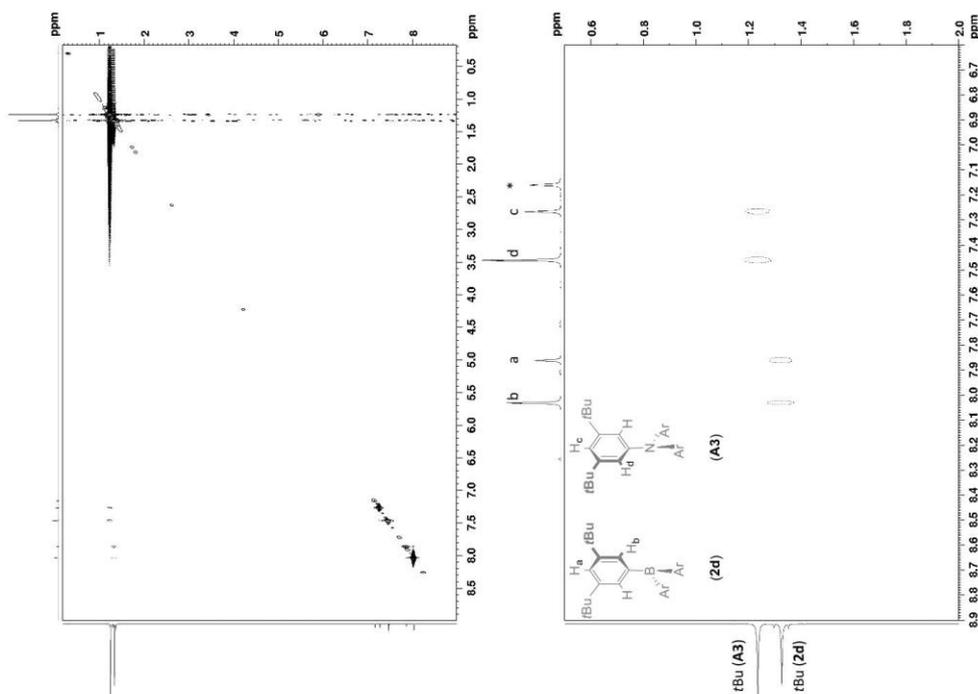
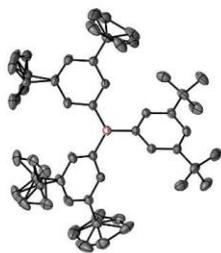


Figure S91: ¹H NMR of (3,5-tBu₂-C₆H₃)₂(2b)/(3,5-tBu₂-C₆H₃)₃(A3). * Resonance of CDCl₃.

- S83 -

- S84 -

tris(3,5-di-tert-butylphenyl)borane (**3d**)

Crystal data and structure refinement for $_{-}bs_{-}0150n_{-}0ma_{-}a_{-}sq$ (**3d**).

CCDC	2255776 (3d)
Identification code	mo_bs_0150n_0ma_a_sq
Empirical formula	C ₄₂ H ₆₃ B
Formula weight	578.73
Temperature	125(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 11.3472(9)$ Å $b = 17.3907(9)$ Å $c = 22.2799(13)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.546(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4322.4(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.889 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.049 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.300 × 0.220 × 0.180 mm ³
Theta range for data collection	2.169 to 32.200°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	169518
Independent reflections	7596 [R(int) = 0.0667]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7596 / 6 / 276
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1373
R indices (all data)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1687
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.295 e.Å ⁻³

- S85 -

tris(3,5-dimethylphenyl)borane/tris(3,5-dimethylphenyl)phosphane Lewis-adduct (**2b•3b**)

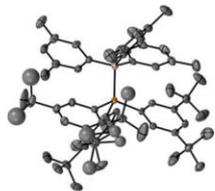
Crystal data and structure refinement for dan10295 (**2b•3b**)

CCDC	2247791 (2b•3b)
Identification code	dan10295
Empirical formula	C ₄₅ H ₅₄ B P
Formula weight	672.69
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 1 2 1
Unit cell dimensions	$a = 19.258(2)$ Å $b = 12.9255(13)$ Å $c = 16.8152(17)$ Å
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.760(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	4082.3(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.095 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.098 mm ⁻¹
F(000)	1448
Crystal size	0.23 × 0.07 × 0.07 mm ³
Theta range for data collection	1.90/1.00 to 25.030°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	38696
Independent reflections	7187 [R(int) = 0.1053]
Coverage of independent reflections*	99.8 %
Absorption correction	Multi-Scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7187 / 50 / 483
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1385
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1541
Absolute structure parameter	0.09(11)
Extinction coefficient	0.0045(7)
Largest diff. peak and hole	0.236 and -0.227 e.Å ⁻³

- S86 -

ALERT "B" (PLAT111_ALERT_2_B ADDSYM Detects New (Pseudo) Centre of Symmetry) reports a potential additional (pseudo/real) inversion center. We have checked the possibility with PLATON ADDSYM, which suggested a possible space group C2/c (83%). However, this molecule is incompatible with an inversion center (different P and B atoms containing same substituents). The corresponding structure was refined using a disordered model for the two central atoms P and B (the ratio between the two occupied positions is: 92% to 8%). Several restraints (SIMU, SADI and ISOR) were used in order to improve the refinement of the molecule.

tris(3,5-dimethylphenyl)borane/ tris(3,5-di-tert-butylphenyl)phosphane Lewis-adduct (**2b•3d**)



Crystal data and structure refinement for BS_0174_Oma_a (**2b•3d**).

CCDC	2255774 (2b•3b)
Identification code	BS_0174_Oma_a
Empirical formula	C66 H90 B P
Formula weight	925.15
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pa2 ₁
Unit cell dimensions	a = 18.5477(12) Å α = 90° b = 13.9794(9) Å β = 90° c = 23.7200(15) Å γ = 90°
Volume	6150.3(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.999 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.080 mm ⁻¹
F(000)	2024
Crystal size	0.320 x 0.280 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	1.691 to 27.947°
Index ranges	-24<=h<=24, -18<=k<=18, -31<=l<=31
Reflections collected	61348
Independent reflections	14753 [R(int) = 0.0428]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14753 / 1 / 633
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1536
R indices (all data)	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1637
Absolute structure parameter	-0.02(3)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.784 and -0.470 e.Å ⁻³

tris(3,5-di-tert-butylphenyl)borane/tris(3,5-di-tert-butylphenyl)phosphane Lewis-adduct (**2d**•**3d**)



Crystal data and structure refinement for BS_0115_0115m_a (**2d**•**3d**)

CCDC	2255773 (2d • 3d)
Identification code	BS_0115_0115m_a
Empirical formula	C ₁₆₈ H ₂₅₂ B ₂ P ₂
Formula weight	2355.24
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 14.21(2) Å b = 19.68(3) Å c = 28.03(4) Å
Volume	7832(20) Å ³
Z	2
Density (calculated)	0.999 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.075 mm ⁻¹
F(000)	2600
Crystal size	0.420 × 0.400 × 0.280 mm ³
Theta range for data collection	0.727 to 22.561°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -30 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	49743
Independent reflections	20500 [R(int) = 0.0505]
Completeness to theta = 22.561°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7448 and 0.6432
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20500 / 0 / 1624
Goodness-of-fit on F ²	1.015
Final R indices [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0702, wR ₂ = 0.1670
R indices (all data)	R ₁ = 0.1134, wR ₂ = 0.1912
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.509 and -0.635 e.Å ⁻³

In general, the tert-butyl groups of the structures shown tend to rotate in the crystal, which is why split layers were modeled for the affected carbon atoms. Due to the associated reduced electron density per split layer, corresponding carbon atoms could not be refined anisotropically and since these atoms are part of the main molecule A- and B-alerts in CheckCIF were triggered. Restraints (e.g. ISOR) were tested to stabilize the anisotropic refinement without success.

Another B-Alert is triggered for **2d/3d** and **2b/3d** due to a calculated density smaller than 1.0 g/cm³ (reported values: 0.9896 and 0.9992). The measured data were checked to solve this problem without success, leading to the assumption, that the density might be in fact smaller than 1 g/cm³

9. Computational Details

The association free energy, e.g. of a frustrated Lewis pair (FLP), is given by the difference of Gibbs free energies between the pair (A-B) and the acid (A) and base (B) as

$$\Delta G_{\text{assoc.}} = \Delta G_{\text{A-B}} - \Delta G_{\text{A}} - \Delta G_{\text{B}} \quad (1)$$

The theoretical Gibbs free energy for a single compound can be computed by DFT as^[15]

$$\Delta G_{\text{total}} = E_{\text{gas}} + G_T + \Delta G_{\text{vib.}} \quad (2)$$

Here, E_{int} is the electronic energy in the gas phase at 0 K, G_T is a thermostistical contribution at temperature T including the zero-point vibrational energy and temperaturedependent vibrational frequency contributions, and $\Delta G_{\text{vib.}}$ is the free energy of solvation, corresponding to the phase change from gas to liquid phase.

The association free energy of a frustrated Lewis pair can therefore be calculated as^[16]

$$\Delta G_{\text{298}}^{\circ} = \Delta G_{\text{assoc.}} = \Delta E_{\text{gas}} + \Delta G_{T,298}^{\circ} + \Delta \Delta G_{\text{vib.}} \quad (3)$$

$\Delta G_{\text{assoc.}}$ is the reaction free energy of a reaction of an acid and a base to an FLP and ΔE_{gas} , $\Delta G_{T,298}^{\circ}$, and $\Delta \Delta G_{\text{vib.}}$ are the corresponding decomposed contributions.

In the present case, this single structure approach may not be adequate since the complex structure is rather flexible. This gives rise to several energetically close conformers, significantly impacting energies and properties at standard temperature. Hence, a Boltzmann-weighted ensemble over the relevant conformational space must be considered. Therefore, as a first check to evaluate the complexity of the system, a conformer search was performed with the conformer rotamer ensemble sampling tool (CREST^[17]) utilizing the GFN2-xTB^[18] semiempirical method combined with implicit solvation^[19] in toluene and a search energy cutoff of 1.5 kcal/mol ("crude" conformational screening). The resulting geometries were then re-optimized with the PBEh-3c^[20] composite method and the DCOSMO-RS^[21] implicit solvation. PBEh-3c frequencies were calculated in a modified rigid rotor harmonic oscillator (mRRHO) approach^[15]. The solvation free energies were computed using the conductor-like screening model for realistic solvation (COSMO-RS^[22]) with the 2016 parametrization. Table S32 shows the results for the various conformers and contributions. All contributions were also calculated by a Boltzmann weighted average over the conformer ensemble. The results for the total association free energy differs by about 0.1-0.3 kcal/mol if the conformer ensemble is taken into account.

However, while the geometries seemed to agree very well with the crystal structure ones (Table S37), these theoretically obtained values did not agree very well with the experimental data (see Table S32). To shed some light on this issue, first the accuracy of the electronic gas phase energy calculation was assessed by comparing the DFT interaction energies to accurate reference values at the "DLPNO-CCSD(T1)/CBS" level of

theory,^[23] Using these higher-level reference energies did not significantly improve the description of the association free energy.

As a wrong description of the electronic energy could therefore be ruled out as the leading cause of the discrepancy, after extensive investigations and detailed comparison with the experimental structures, we suspected a wrong geometry as the major source for the deviation of the calculated from the measured association free energies. Due to partial quenching of the dispersion interactions in solution and dynamic effects (298 K instead of 0 K), the solvated geometries at finite temperatures are expected to differ from the ones in the crystal structure (e.g. longer P-B bonds should lead to mitigated interactions).

One approach to resolve this issue is to apply metadynamics^[24] (MD) with a scaled tight binding Hamiltonian.^[25] By manually down-scaling the P-B interaction in the GFN2-xTB Hamiltonian, we would be able to simulate this effect, which would consequently lead to a more realistic B-P bond length and this, in turn, to a less exergonic free energy ΔG_T° . Unfortunately, down-scaling the P-B interactions in the MDs at room temperatures led to a dissociation of the FLPs. Therefore, we had to stick to the static approach and try to include the missing contributions in another way.

As further investigations and new geometry optimizations were therefore necessary, we assessed the electronic energies calculated with selected DFT functionals, which proved robust and reliable in benchmarks,^[26] as single point calculations on the optimized geometries, to find a suitable one for these investigations. All investigated DFT functionals, except for the range separated ω B97X-V^[27] hybrid functional, which already includes non-local long-range correlation, were evaluated together with the DFT-D4^[28] dispersion correction. It is apparent from the results in Table S33 that neglecting these dispersion interactions would introduce a huge error since the investigated FLP association reactions are highly dominated by dispersion interactions.

The D4 correction to the interaction energy reaches values of up to -59.7 kcal/mol for the **2d/3d** FLP (depending on the underlying functional). The association energies based on the electronic gas phase single point energies $\Delta E_{\text{gas,ok}}$ (including dispersion interactions) can be found in Table S34. The hybrid functional PBE0-D4^[29] as well as the range separated hybrid ω B97X-V systematically underestimate the association energy (MD = MAD). The latter error can be attributed to the missing many-body dispersion effects in the used VV10 dispersion model. This can lead to sizeable errors for larger complexes, where cooperative effects become important.^[30] The more accurate double hybrid functionals PWPB95^[31], D4 and revDSD^[32]-PLYP-D4 but also the efficient r²SCAN-3c^[33] composite method perform very well for the investigated systems. Hence, r²SCAN-3c was considered for all further DFT calculations as the established default method in our workflow.^[34,35] We have also checked the calculated solvation free energies (on the geometries obtained from "crude" screening) by comparing them with to the corresponding values obtained with the conductor-like screening model (CPCM^[36]) and, to evaluate the importance of nonelectrostatic interactions, with the universal solvent model based on density (SMD^[37]) (see Table S35). As expected, SMD agrees much better with COSMO-RS than CPCM. However, the differences between SMD and COSMO-RS are more pronounced for FLPs that include **3d** monomers, which can probably be attributed to a different description of the solvent accessible surface area (SASA, see below). In contrast to SMD and COSMO-RS, the purely electrostatic

approach utilized in CPCM misses the important non-electrostatic contributions leading to an even stronger overbinding of the FLPs.

Still, the investigated systems are complicated and the problem to include all relevant contributions with a static approach remained.

Fortunately, while this investigation took place, a more advanced, and rigorous approach for conformational sampling consisting of a combination of CREST and an energetic sorting algorithm (ENSO^[14]) employing the efficient rSCAN-3c composite method was developed in our group. Since rSCAN-3c reproduced the FLP association energies exceptionally well (see above), it seemed particularly promising to try this new workflow for the systems in question. Other than this promising composite method, the CRENO^[34] workflow employs an advanced sampling technique, adopting a force-field approach with GFN-FF to sample conformations on artificially modified potential energy surfaces. This approach is far superior to using a single potential energy surface obtained with a semi-empirical method and has already proven to deliver accurate and robust results for complicated and flexible molecules^[35]. Solvation contributions were included using the ALPG^[19] solvation model. The thermostat contributions were obtained from a single point hessian (SPH) approach^[60] ("fine" conformational screening). The general applicability of the SPH approach was already established by comparison to DFT values and saves hours of computational time, while also being able to calculate frequencies for solvated compounds.^[35] Solvation free energies for the rSCAN-3c/DCOSMO-RS^[21] optimized geometries were again obtained using the COSMO-RS method with the 2016 parametrization and benzene as a solvent, and all contributions were calculated as Boltzmann weighted average. Using this advanced workflow, we obtained more realistic association free energies (see Table 3). Still, there remains a slight overestimation of the association free energies, which may be due to dynamic effects on the geometries not accessible with this static approach. Interestingly, the association free energy is now slightly underestimated for the **2d/3b** FLP (see Figure S57). Hence, we looked at the various contributions to the association free energy via an energy decomposition analysis (EDA) dependent on the number of atoms in the ligands (see Figure S58). The EDA was performed using the supermolecular approach on the B3LYP/D4^{[41-43)]/def2-TZVP level of theory with the TURBOMOLE^[43]V7.3.1 program package.}

The relative contribution of the intermolecular dispersion energy ΔE_{disp} increases linearly with the number of atoms ($R^2 = 0.98$) and the thermostatistical contribution ΔG_T is nearly constant, which is the expected behavior. These contributions are also practically identical for the medium-size FLPs **2d/3b** and **2b/3d**. The energy differences between these FLPs are negligible for the electronic gas phase energy $\Delta E_{gas, no disp}$. Therefore, we conclude that these contributions are not the source of the observed error. However, the solvation contribution $\Delta \delta G_{solv}$ shows an irregularity: it is significantly larger for **2d/3b** compared to **2b/3d**. We attribute this mainly to an overestimation of the solvation free energies of the monomers. Attractive non-electrostatic interactions with the solvent are usually approximated by considering the compound's solvent-accessible surface area (SASA). The SASA describes a modified van der Waals surface areas taking into account that, due to steric reasons, not all parts of the surface of a compound are accessible for a given solvent. Hence, the SASA depends not only on the elemental distribution of the compound but also on its geometry.

Due to the free electron pair of the **3d** monomer, the ligands are oriented trigonal pyramidal, making some parts of the surface inaccessible to the solvent. This is not the case for the **2d** monomer, leading to a significant difference in the SASA of 43 Å² between these two monomers when calculated with a probe radius of 1.3 Å. A visualization of this effect is depicted in Figure S59. Hence, a significant difference in the attractive solvent interactions destabilizing the **3d** monomer compared to the **2d** monomer is found, which in turn stabilizes the **2b/3d** complex.

This also explains the more pronounced differences in the solvation free energy between SMD and COSMO-RS when the calculation involves a **3d** monomer. The SMD model uses a solvent radius of just 0.4 Å.^[36] As can be seen from the calculations of the SASA in Table S36 changing the probe radius leads to a nearly identical size of the SASA for both, the **2d** monomer and the **3d** monomer, which can also be observed from the total solvation free energies in table S35.

Therefore, we attribute the major source for remaining deviations of the calculated association free energies from the measured ones to the implicit solvation treatment, for which, however, no better alternative is available at the moment.

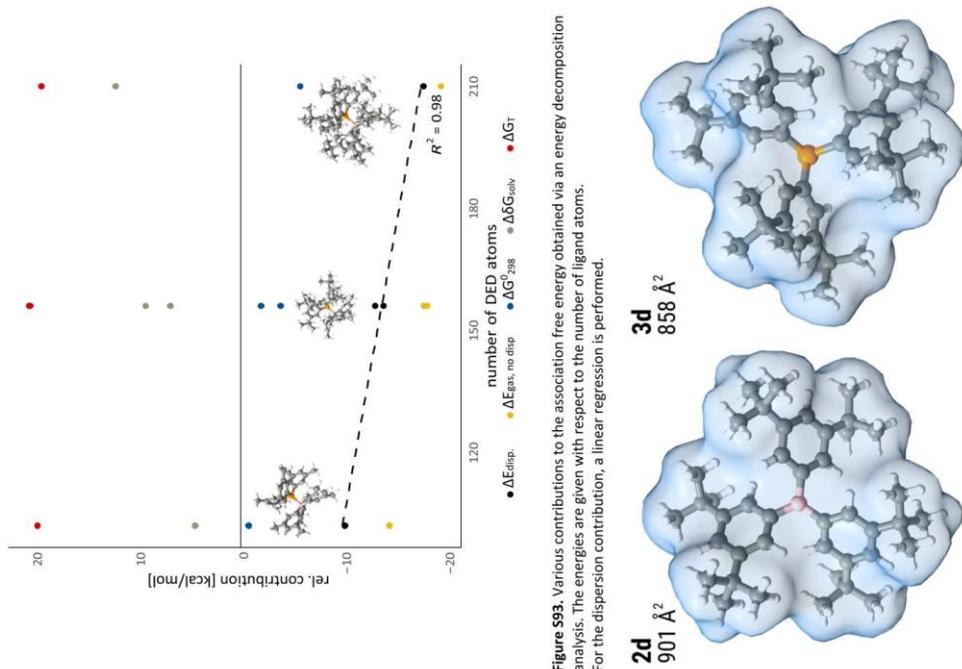


Figure S93. Various contributions to the association free energy obtained via an energy decomposition analysis. The energies are given with respect to the number of ligand atoms. For the dispersion contribution, a linear regression is performed.

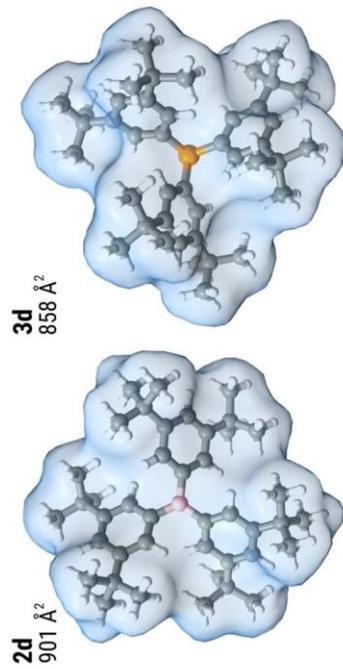


Figure S94. SASA of the 2d and the 3d Monomer calculated with a probe radius of 1.3 Å.

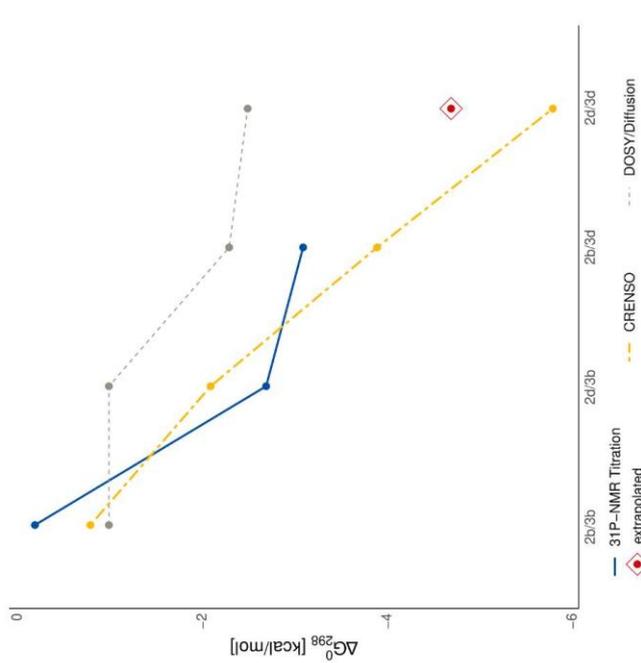


Figure S92. Comparison of experimentally obtained association free energies with the calculated ones for 2b/3b, 2d/3b, 2b/3d, 2d/3d.

Table S32. Association free energies and individual contributions calculated after "crude" conformational screening on the PBEh-3c level of theory. The final association free energy is derived by a Boltzmann weighted average over the conformer ensemble. Energies are given in kcal/mol. The lowest-lying conformer is denoted by an asterix.

	$\Delta E_{gas,0K}$	$\Delta\delta G_{solv}$	ΔG_T	$\Delta G_{assoc.}$
	2b/3b			
111	-25.0	4.8	18.3	-1.9
121*	-26.9	4.7	18.0	-4.2
112	-20.4	4.2	17.8	1.6
122	-22.3	4.1	17.7	-0.5
$\Delta G_{assoc.} // exp.$				-4.2//0.2
	2d/3b			
111	-30.9	9.6	19.1	-2.2
121*	-32.9	9.6	19.1	-4.2
$\Delta G_{assoc.} // exp.$				-4.5//2.7
	2b/3d			
111	-30.9	6.7	18.2	-6.0
121	-31.1	6.7	19	-5.4
151	-32.9	7.8	17.7	-7.4
112	-30.7	6.5	18.8	-5.4
122	-31.0	6.5	19.7	-4.8
152	-32.8	7.6	18.3	-6.9
113	-30.6	6.2	18.8	-5.6
123	-30.9	6.2	19.6	-5.1
153*	-32.7	7.3	18.3	-7.1
$\Delta G_{assoc.} // exp.$				-7.0//3.1
	2d/3d			
111	-38.3	11.7	20.3	-6.3
121	-38.6	11.7	21.5	-5.4
151	-40.4	12.8	19.8	-7.8
112	-39.5	11.7	20.7	-7.1
122	-39.6	11.7	21.5	-6.4
152*	-41.5	12.8	20.2	-8.5
113	-38.3	11.8	20.7	-5.8
123	-38.5	11.8	21.5	-5.2
153	-40.3	12.9	20.2	-7.2
114	-37.9	11.3	21.7	-4.9
124	-38.1	11.3	21.7	-5.1
154	-39.9	12.4	20.4	-7.1
$\Delta G_{assoc.} // exp.$				-8.1//4.7

- S97 -

Table S33. DFT-D4 dispersion contribution to the association energies for selected functionals in kcal/mol.

Conf.	PBE0-D4	B3LYP-D4	PWPB95-D4	revDSD-BLYP-D4
	2b/3b			
111	-25.2	-37.6	-12.0	-12.1
121	-25.4	-37.8	-12.1	-12.1
112	-25.7	-38.4	-12.1	-12.0
122	-25.8	-38.6	-12.1	-12.1
	2d/3b			
111	-31.5	-45.7	-14.9	-14.1
121	-31.6	-45.9	-14.9	-14.1
	2b/3d			
111	-29.1	-42.4	-13.9	-13.4
121	-29.2	-42.6	-13.9	-13.4
151	-29.9	-43.4	-14.0	-13.4
112	-29.3	-42.8	-14.1	-13.6
122	-29.5	-43.1	-14.2	-13.7
152	-30.2	-43.9	-14.2	-13.6
113	-29.3	-42.8	-14.1	-13.6
123	-29.5	-43.1	-14.2	-13.7
153	-30.2	-43.9	-14.2	-13.6
	2d/3d			
111	-38.9	-55.6	-18.7	-17.2
121	-39.1	-55.9	-18.8	-17.2
151	-39.8	-56.7	-18.9	-17.2
112	-40.2	-57.8	-19.6	-18.2
122	-40.4	-58.0	-19.6	-18.2
152	-41.0	-58.8	-19.7	-18.2
113	-40.3	-57.9	-19.6	-18.2
123	-40.5	-58.1	-19.7	-18.2
153	-41.1	-58.9	-19.8	-18.2
114	-40.8	-58.7	-20.0	-18.6
124	-40.9	-58.9	-20.0	-18.6
154	-41.6	-59.7	-20.1	-18.5

- S98 -

Table S34. Reference values for the gas phase association energies at 0 K calculated with "DLPNO-CCSD(T)_{h53}/CBS" in comparison with energies calculated with several DFT functionals after basic conformational screening in kcal/mol. Furthermore the mean deviation (MD), the mean absolute deviation (MAD), the standard deviation (SD), and the absolute maximum error (AMAX) of the presented data

Conf.	PBEO-D4		B3LYP-D4		ωB97X-V		PWTPB95-D4		revDSD-BLYP-D4		rSCAN-3c		ref.
	2b/3b												
111	-30.4	-26.4	-27.2	-26.9	-25.8	-25.1	-26.0						
121	-32.1	-28.1	-28.8	-27.7	-27.4	-26.8	-27.7						
112	-25.3	-22.6	-22.3	-22.3	-21.1	-20.0	-20.7						
122	-27.1	-24.	-23.9	-23.1	-22.7	-21.7	-22.3						
	2d/3b												
111	-36.3	-32.5	-36.0	-31.4	-30.9	-33.6	-31.4						
121	-38.1	-34.2	-37.6	-32.2	-32.5	-35.3	-33.1						
	2b/3d												
111	-35.8	-31.7	-34.5	-30.8	-30.6	-30.9	-30.7						
121	-36.0	-31.9	-34.8	-31.0	-30.8	-31.0	-30.9						
151	-38.1	-33.6	-36.8	-32.1	-32.2	-33.2	-32.8						
112	-35.9	-32.0	-34.6	-30.6	-30.7	-30.8	-30.6						
122	-36.1	-32.2	-34.9	-30.8	-30.9	-30.9	-30.8						
152	-38.2	-33.9	-36.8	-31.9	-32.3	-33.1	-32.7						
113	-35.9	-32.0	-34.4	-30.7	-30.6	-30.7	-30.4						
123	-36.1	-32.2	-34.7	-30.9	-30.8	-30.8	-30.6						
153	-38.2	-33.9	-36.7	-32.0	-32.3	-32.9	-32.5						
	2d/3d												
111	-42.8	-38.9	-45.5	-37.2	-36.6	-37.1	-37.5						
121	-43.0	-39.1	-45.8	-37.4	-36.8	-38.2	-37.7						
151	-45.1	-40.8	-47.7	-38.5	-38.2	-39.4	-39.6						
112	-43.6	-40.1	-46.4	-38.7	-37.8	-38.0	-38.2						
122	-43.8	-40.2	-46.7	-38.9	-38.0	-38.2	-38.4						
152	-46.0	-42.0	-48.7	-40.0	-39.5	-40.3	-40.3						
113	-42.7	-39.0	-45.3	-38.1	-36.5	-37.0	-37.1						
123	-42.8	-39.1	-45.6	-38.4	-36.7	-37.2	-37.7						
153	-45.0	-40.8	-47.6	-39.4	-38.2	-39.3	-39.2						
114	-42.2	-38.6	-44.9	-38.2	-36.0	-36.7	-36.8						
124	-42.4	-38.7	-45.2	-38.4	-36.2	-36.8	-37.0						
154	-44.5	-40.5	-47.1	-39.5	-37.7	-39.0	-38.9						
MD	-5.27	-1.41	-5.54	-0.22	0.42	-0.10							
MAD	5.27	1.41	5.54	0.59	0.53	0.45							
SD	0.38	0.44	2.61	0.73	0.48	0.72							
AMAX	5.8	1.9	8.4	1.6	1.4	2.2							

- 599 -

Table S35. Comparison of implicit solvation models after "crude" conformational screening. Reaction solvation free energies ΔG_{olv} refer to averages over conformer ensembles and are given in kcal/mol.

	COSMO-RS		SMD		CPCM	
2b/3b	4.64	5.72	1.90			
2d/3b	9.56	6.68	2.11			
2b/3d	7.50	6.32	2.12			
2d/3d	12.57	9.21	2.40			

Table S36. Comparison of the SASA of the **2d** and the **3d** monomer calculated with a solvent radius of 1.3 Å and with a probe radius of 0.4 Å in Å².

<i>r_{probe}</i>	1.3 Å	0.4 Å
2d	858	799
3d	901	795

Table S37. B-P bond lengths of the original lowest-lying PBEh-3c geometries (after "crude" conformational screening) in comparison to experimental ones in Å.

	2b/3b	2d/3b	2b/3d	2d/3d
B-P _{calc}	2.107	2.078	2.100	2.073
B-P _{exp}	2.102(9)	2.072(3)	-	2.109(9)

- S100 -

10. References
- [41] Becke, A. D., *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [42] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*.
- [43] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [44] Ahlrichs, R.; Bar, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [45] Ripplinger, C.; Sandhoefer, B.; Hansen, A.; Neese, F., *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*.
- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [2] APEX3 (2016), SAINT (2015) and SADABS (2015), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., n.d.
- [3] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [5] XP—Interactive Molecular Graphics, Version 5.1, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998, n.d.
- [6] I. Koehn, N. Graw, T. Teutenberg, R. Herbst-Immer, D. Stalke, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 14968–14978.
- [7] V. Diemer, H. Chaumeil, A. Defoin, A. Fort, A. Boeglin, C. Carré, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 2727–2738.
- [8] Y.-S. Guo, F. Zhang, J. Yang, F. F. Wang, Y. Nuli, S. I. Hirano, *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 9100–9106.
- [9] K. Manabe, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14465–14476.
- [10] A. P. Cinderella, B. Vulovic, D. A. Watson, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7741–7744.
- [11] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10354–10355.
- [12] L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Oña-Burgos, K. Kaupmees, M. Lököv, I. Leitö, S. Grimme, J. Paradies, *Chemical Science* **2013**, *4*, 2788–2796.
- [13] D. Brynn Hibbert, P. Thordarson, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 12792–12805.
- [14] P. Thordarson, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [15] Grimme, S., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [16] Bannwarth, C.; Hansen, A.; Grimme, S., *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 235–242.
- [17] Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [18] Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S., *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [19] Ehlert, S.; Stahn, M.; Spicher, S.; Grimme, S., *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4250–4261.
- [20] Grimme, S.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Hansen, A., *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 54107.
- [21] Sinnecker, S.; Rajendran, A.; Klamt, A.; Diedenhofen, M.; Neese, F., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2235–2245.
- [22] Klant, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [23] Gorges, J.; Grimme, S.; Hansen, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 28831–28843.
- [24] a) Pu, M.; Privalov, T., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17709–17720; b) I. Bakó, A. Stirling, S. Bálint, I. Pápai, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9023–9025
- [25] Mewes, J.; Hansen, A.; Grimme, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13144–13149.
- [26] Goerigk, L.; Hansen, A.; Bauer, C.; Ehrlich, S.; Najibi, A.; Grimme, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*.
- [27] Mardirossian, N.; Head-Gordon, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*.
- [28] Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Spicher, S.; Bannwarth, C.; Grimme, S., *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [29] Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*.
- [30] Reilly, A. M.; Tkatchenko, A., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3289–3301.
- [31] Goerigk, L.; Grimme, S., *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *7*, 291–309.
- [32] Santra, G.; Syvetsky, N.; Martin, J. M., *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 5129–5143
- [33] Grimme, S.; Hansen, A.; Ehlert, S.; Mewes, J.-M., *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 064103.
- [34] Grimme, S.; Bohle, F.; Hansen, A.; Pracht, P.; Spicher, S.; Stahn, M., *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 4039–4054.
- [35] Salthammer, T.; Grimme, S.; Stahn, M.; Hohm, U.; Palm, W.-U., *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *56*, 379–391.
- [36] Bursch, M.; Mewes, J.; Hansen, A.; Grimme, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735.
- [37] Barone, V.; Cossi, M., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [38] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [39]
- [40] Spicher, S.; Grimme, S., *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 1701–1714.

3.2. Frustrated Lewis Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenium Catalysis

In dieser Veröffentlichung wurde der Einfluss von frustrierten LEWIS Paaren (FLP) auf die Hydroborierung von Nitrilen untersucht. Es wurde gezeigt, dass für die Reaktion mit der starken LEWIS Säure (LA) Tris(pentafluorophenyl)boran (**A1**) hohe Temperaturen über 24 h nötig sind. Ohne Katalysator oder nur mit der Base (LB) Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) wurden nur Spuren des angestrebten Produkts, das diborylierte Benzylamin, gebildet. Durch die Kombination von LA und LB konnte die Reaktionszeit auf 2 h verkürzt werden. Schließlich erfolgte mit der schwächeren LA Tris(2,6-difluorophenyl)boran (**A5**) und DABCO erstmals eine Hydroborierung eines Benzylnitrils bei Raumtemperatur (RT), zudem innerhalb weniger Stunden. Daraufhin wurde das Versuchsprotokoll auf verschiedene arylische und alkyliche Nitrile mit überwiegend herausragenden Umsätzen angewendet. Kontrollversuche und Berechnungen eines möglichen Mechanismus bei RT zeigten, dass durch das FLP ein Boreniumion generiert wird, welches mit einem Hydridoborat als Gegenion die Hydroborierung katalysiert. Versuche mit in-situ gebildeten Boreniumkationen und verschiedenen Gegenionen zeigten, dass mit dem Hydridoborat ausgehend von **A1** kaum eine Reaktion erfolgt. Mit dem Hydridoborat welches aus **A5** gebildet wurde, erfolgte hingegen innerhalb weniger Minuten eine vollständige Produktbildung. Das beweist, dass das Hydridoborat aus **A5** ein besserer Hydriddonor bei RT ist. Eine zusätzliche Reaktion mit einem nicht-Hydriddonor-fähigen Tetraborat als Gegenion zeigte, dass das Hydrid bei RT nicht von dem Hydroborierungsreagenz übertragen werden kann.

Nach der gelungenen Implementierung der FLP-katalysierten Dihydroborierung von Nitrilen wurden diese ohne weitere Aufarbeitung für die Aminierung von elektronenarmen Propiolaten verwendet.

Die Veröffentlichung wurde vollständig und unverändert übernommen von B. Sieland, A. Hoppe, A. J. Stepen und J. Paradies mit dem Titel "*Frustrated Lewis Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenium Catalysis*" wurde verwendet mit der Genehmigung von Adv. Synth. Catal. **2022**, *364*, 3143-3148. Es handelt sich um einen Open-Access-Artikel, der durch eine Creative Commons Attribution License lizenziert ist. Die Lizenzbedingungen sind online einsehbar unter: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Die folgende Tabelle führt alle Autoren und ihre einzelnen Beiträge zu der Publikation auf.

3. Publikationen

Tabelle 2: Autorbeiträge der Publikation "Frustrated LEWIS Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenum Catalysis".

Autor	Beitrag des Autors
B. Sieland	Datenkuration, experimentelle Durchführung, formale Analyse, Konzeptualisierung, Projektadministration, Review, Validierung, Visualisierung
A. Hoppe	Datenkuration, Experimentelle Durchführung, Review, Visualisierung
A. J. Stepen	Konzeptualisierung, Review
J. Paradies	Datenkuration, DFT-Berechnungen, Fördermittelakquise, Konzeptualisierung, Mentoring, Methodik, Originalmanuskript, Projektadministration, Ressourcen, Review, Supervision, Validierung, Visualisierung

Frustrated Lewis Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenium Catalysis

Benedikt Sieland,^a Axel Hoppe,^a Arne J. Stepen,^a and Jan Paradies^{a,*}

^a Chemistry Department, Paderborn University, Warburger Strasse 100, 33098 Paderborn, Germany
 Phone: +49 (0)5251 60-5770; Fax: +49 (0)5251 60-3245
 E-mail: jan.paradies@uni-paderborn.de

Manuscript received: May 16, 2022; Revised manuscript received: July 26, 2022;
 Version of record online: August 31, 2022

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/adsc.202200525>

© 2022 The Authors. *Advanced Synthesis & Catalysis* published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: A frustrated Lewis pair-catalyzed hydroboration of aromatic and aliphatic nitriles was developed. The catalyst provides the primary amines in high yields of 77–99% with catalyst loading as low as 2 mol%. The reaction displays high functional group tolerance towards esters, amides, nitro groups and aliphatic halides. The addition of the diborylated amines to ethyl 3-phenylpropionate proceeds with Z-selectivity with d.r. of >99:1 in 77–90% yield over two steps. The reaction mechanism was investigated by control and computational experiments.

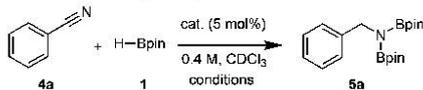
Keywords: hydroboration; nitrile; amine; frustrated Lewis pair; density functional theory

The catalytic hydroelementation of unsaturated nitrogen compounds such as nitriles^[1–8] or nitrogen heterocycles^[9–12] has advanced to a mild and selective alternative to catalytic hydrogenation for accessing amines that serve as building blocks in the synthesis of natural products, agrochemicals, pharmaceuticals, dyes and polymers. In particular, catalytic hydroboration of functionalized nitriles affords the corresponding diboronated amines as stable intermediates^[13,14] and offers valuable downstream options for the construction of C–N bonds such as condensation reactions with aldehydes^[15–20] or carboxylic acids^[21] and cross-coupling reactions.^[22] Catalytic hydroboration of nitriles^[21] has been achieved with transition metal^[22,24–25] rare earth,^[36,37] and main group metal^[38–45] complexes. However, in contrast to metal-free phosphorus^[46–49] or

boron-catalyzed imine hydroborations,^[50–55] nitrile hydroboration is far less explored.^[56,57] So far, only one example is preceded in the literature. Eisenberger, Bailey and Crudden found that a borenium-derived Lewis acid catalyst obtained *in situ* from the reaction of pinacolborane (**1**), diazabicyclo[2.2.2]octane (**2**, DABCO) and B(C₆F₅)₃ (**3a**) reduced benzonitrile in 54% yield at 130 °C.^[50] Thus, a richer development of metal-free hydroboration of nitriles, including the investigation of functional group tolerance and selectivity of follow-up reactions, as an efficient route to nitrogen-containing compounds, is highly desirable.

We started our investigation with a model reaction between benzonitrile (**4a**) and pinacolborane (**1**) (Table 1).

Only traces (<10%) of the diborylated benzylamine **5a** were obtained when the reaction was performed at 130 °C without catalyst or in the presence of DABCO (**2**) (Table 1 entry 1 and 2), the B(C₆F₅)₃ (**3a**) catalyzed hydroboration required elevated temperatures of 130 °C and 24 h for high yields (entries 3–5). The reaction time was reduced considerably when the combination of 5 mol% B(C₆F₅)₃ (**3a**) and DABCO (**2**),^[50,58] in a 1:1 ratio was applied (entry 6). Still, high temperatures were necessary to preserve the reactivity of the catalyst (compare entry 10). Formation of the Lewis adduct **2·3a** is apparently not the reason for needing a temperature of 130 °C, because the corresponding borenium species [2·Bpin][H–B(C₆F₅)₃] is immediately formed *in situ* at room temperature (see Supporting Information for details). These findings are in full agreement with the observed reactivity by Eisenberger et. al for the B(C₆F₅)₃ system.^[50] However, the reactivity changes dramatically when a less Lewis acidic borane is employed. The use of B(2,6-F₂H₃)₃

Table 1. Borane-catalyzed hydroboration of benzonitrile.


Entry	Cat.	Cat. loading (mol%)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%) ^[a]
1	–		130	24	9
2	DABCO (2)	5	“	“	7
3	B(C ₆ F ₅) ₃ (3a)	5	“	“	82
4	“	5	“	18	38
5	“	10	“	“	70
6	2/3a ^[b]	5	“	2	>99
7	“	2	“	“	>99
8	“	1	“	“	>99
9	“	0.5	“	“	8
10	“	5	25	18	0
11	2/B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ (2/3b) ^[b]	5	“	2	>99
12	“	2	“	“	>99
13	“	1	“	“	49 (>99) ^[c]
14	“	0.5	“	“	13 (52) ^[c]
15	3b	2	“	18	<1

^[a] Determined by ¹H NMR spectroscopy using hexamethylbenzene as internal standard;

^[b] 1:1 ratio;

^[c] after 18 h.

(3b)^[58–60] in combination with DABCO provided the diborylated benzylamine **5a** in quantitative yield at room temperature within two hours (entry 11). The catalyst loading could be further reduced to 2 mol% without depletion of yield (entry 12). Lower catalyst loadings resulted in slower conversion, thus requiring longer reaction times for full conversion (entries 13 and 14). In contrast to the observation by Oestreich in the Lewis-base-free hydroboration of imines that a less sterically hindered borane does not require that a Lewis base be added,^[53] the addition of DABCO (2) was necessary to achieve catalytic activity in the nitrile reduction (entry 15). The marked difference in the reactivity of the two boranes caught our attention, since it indicates that the reactive species must differ from that of the earlier reported borenium-catalyzed example in the literature. Therefore, we studied the interaction of the individual reaction components with B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) in detail using NMR spectroscopy (Figure 1).

Since the ¹H and ¹⁹F NMR spectra of a 1:1 mixture of DABCO (2) with B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) in chloroform (0.04 M) displayed only the resonances of the individual components, this system can be considered a frustrated Lewis pair.^[61–65] A small shift of $\Delta\delta =$

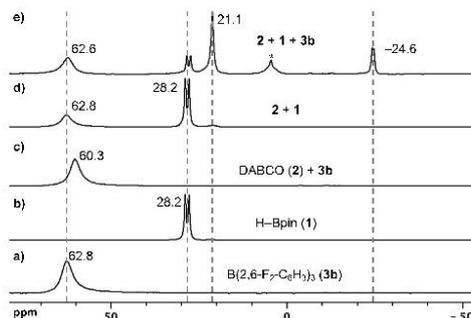


Figure 1. ¹¹B NMR spectrum and chemical shifts (0.04 M in CDCl₃) of a) B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b), b) H-Bpin (1), c) 1:1 mixture of DABCO (2) and 3b, d) 1:1 mixture of 1 and 2 and e) reaction mixture of 1, 2 and 3b; * Assigned to [(2)₂-Bpin]⁺ byproduct.

2.5 ppm can be observed in the ¹¹B NMR spectrum (compare Figures 1a–c), suggesting weak interactions. Also, the DABCO/H-Bpin mixture did not display interaction in the NMR spectra (Figure 1d). Direct abstraction of a hydride by B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) from H-Bpin (1) was not observed (see Supporting Information). However, the equimolar mixture of H-Bpin (1), DABCO (2) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) resulted in formation of the borenium hydroborate salt. This is supported by the observation of ¹¹B resonances at 21.1 ppm and –24.6 ppm (Figure 1e). These resonances were assigned to the borenium cation [2-Bpin]⁺ (lit. 24.2 ppm)^[50] and the hydroborate anion [H–B(2,6-F₂-C₆H₃)₃][–] with a ¹J_{B–H} of 77 Hz, respectively. However, this species seems to be in equilibrium with its starting materials, since free borane 3b and H-Bpin (1) can be detected in the ¹¹B NMR at 62.6 ppm (assigned to 3b) and 28.1 ppm (assigned to 1, ¹J_{B–H} = 173 Hz), suggesting a slightly endergonic reaction. However, the resonance of free 3b was not detectable under catalytic conditions (see Supporting Information). In contrast, the corresponding reaction using B(C₆F₅)₃ (3a) resulted in complete formation of the borenium hydroborate salt [DABCO·Bpin][H–B(C₆F₅)₃][–] ([2-Bpin][H-3a]) (see Supporting Information).^[60] The high Lewis acidity of B(C₆F₅)₃ (3a) compared to B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) results in significantly lower nucleophilicity of the hydride in the anion, i.e. [H-3a][–]. This hydride source was excluded as the reduction source in the imine hydroboration of Eisenberger et al. We found that the same can be done in the case of nitrile reduction. The reaction of stoichiometric amounts of PhCN (4a) and 2 equivalents of [2-Bpin][H-3a] (generated *in situ*) at room temperature for 21 h resulted in very low conversion

comparably high hydride donor capacity, thus enabling the exceptional reactivity of the catalyst system.

Next, we turned our attention to the FLP-catalyzed hydroboration of nitriles. The optimized reaction conditions (Table 1 entry 12) were applied in the reduction of several aromatic and aliphatic nitriles (Scheme 3).

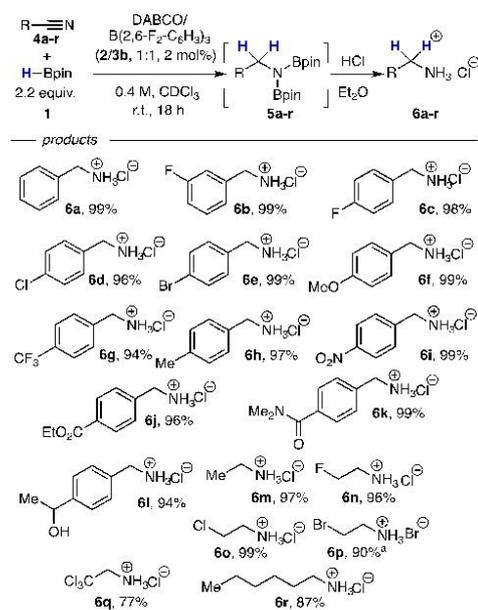
Generally, the reaction products were isolated in high to excellent yields as hydrochloride salts after treatment with hydrochloric acid and precipitation from diethyl ether. The halogenated benzonitriles **4b–e** were reduced to the amines **6b–e** in excellent yields of 96–99%. The functionalized benzylamines **6f–k** were obtained in almost quantitative yields. Whereas ester and amide functionalities were well tolerated, 4-acetylbenzonitrile **4l** was cleanly converted to the secondary carbinol **6l** in 94% yield. Notably, the acetonitrile derivatives **4m–q** were cleanly reduced to the aliphatic amines **6m–q** without halide depletion and give rise for application in aziridine synthesis.^[79–81] The yield of **6p** is slightly diminished, since 2-bromoethylamine is highly susceptible to polymerization. The higher homologue **4r** was reduced in 87% yield to the corresponding aliphatic amine **6r**.

Then, leveraging the *in situ* formed B–N bond to achieve further functionalization, the primary reaction

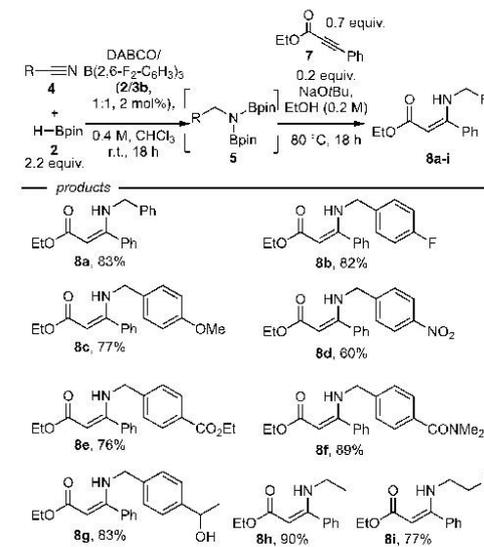
products were reacted with ethyl phenylpropiolate **7** (Scheme 4).

The diborylated amines provide direct and reliable access to the (*Z*)-3-aminoethyl acrylates **8a–i**, in contrast to the addition of monoborylated amines to propiolates, which usually afford the *E* isomer.^[82] After sequential conversion of the nitriles, i.e. formation of the diborylamine and subsequent reaction with the propiolate **7** and 20 mol% NaOtBu in ethanol, the products were exclusively obtained as the *Z* isomer. The benzylamine derivatives **8a–g** were obtained in 76–89% yields. Again, there was clean addition of the benzylamines carrying nitro (**8d**), ester (**8e**), amide (**8f**) or carbinol (**8g**) groups across the propiolate triple bond. Notably, the aliphatic diborylamines derived from acetonitrile or fluoroacetonitrile provided the 3-aminoacrylates **8h** and **8i** in 90% and 77% yield, respectively.

In summary, we have developed an approach for catalytic, mild and high-yielding hydroboration of nitriles. The catalyst system, consisting of a borane with comparably low Lewis acidity and a Lewis base, reacts with pinacolborane reversibly, providing a borenium cation for the imine activation while simultaneously generating a strong hydride donor. The reaction mechanism was investigated by NMR spectroscopy as well as by control and computational experiments. The diborylated amines readily reacted with



Scheme 3. Borenium-catalyzed reduction of nitriles. ^a Obtained from HBr_{aq}.



Scheme 4. One-pot reaction for the synthesis of 3-aminoacrylates.

ethyl phenylpropiolate to furnish 3-aminoacrylates in high yields with a diastereoselectivity of > 99:1.

Experimental Section

Experimental procedures and analytic details can be found in the Supporting Information.

Representative procedure for the catalytic hydroboration of nitriles: A Schlenk tube was charged with nitrile **4** (4, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 56.3 mg, 0.44 mmol, 2.2 equiv.), DABCO (**2**, 0.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**3b**, 1.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) were reacted in chloroform (0.5 mL) for 18 h at room temperature. The mixture was diluted with diethyl ether (1 mL), filtered and transferred into a vial. The product **6a** was precipitated as hydrochloride with HCl in 1,4-dioxane (4 M, 0.3 mL), the suspension was centrifuged, and the supernatant was removed. The solid was washed with diethylether (4 mL), treated with ultrasound for 2 minutes, centrifuged and the supernatant was again removed. This washing process was carried out three times.

Representative procedure for the one-pot reaction of nitriles to 3-amino acrylates: In a crimp seal glass vial the nitrile (**4**, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 58.3 mg, 0.44 mmol, 2.2 equiv.), DABCO (**2**, 0.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**3b**, 1.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) were reacted in chloroform (0.5 mL). The mixture was stirred at room temperature for 18 h. All volatiles were removed in vacuum. After addition of ethyl 3-phenylpropiolate (**7**, 23.3 mg, 0.13 mmol, 0.67 equiv.), tBuONa (2.3 mg, 0.03 mmol, 0.17 equiv.) and ethanol (1 mL) the mixture was heated to 80 °C for 18 h. The crude product was purified by column chromatography.

Acknowledgements

The German science foundation is acknowledged for financial support (PA 1562/15-1). We thank Dr. Martin Ernst (BASF SE) for inspiring discussions. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

References

- [1] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 301–308.
- [2] T. Murai, T. Sakane, S. Kato, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 449–453.
- [3] A. M. Caporusso, N. Panziera, P. Pertici, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Vitulli, G. Martra, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *150*, 275–285.
- [4] S. Laval, W. Dayoub, A. Favre-Reguillon, M. Berthod, P. Demonchaux, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7005–7007.
- [5] S. Das, S. Zhou, D. Addis, S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 979–984.
- [6] D. V. Gutsulyak, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7553–7556; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7715–7718.
- [7] D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6004–6011; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9346–9350.
- [8] S. Das, B. Wendt, K. Möller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1662–1666; *Angew. Chem.* **2013**, *124*, 1694–1698.
- [9] S. Park, S. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7720–7738; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7828–7847.
- [10] S. Park, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3170–3185.
- [11] X. Fan, J. Zheng, Z. H. Li, H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4916–4919.
- [12] E. Kim, H. J. Jeon, S. Park, S. Chang, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 308–313.
- [13] C. C. Chong, R. Kinjo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3238–3259.
- [14] D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2575–2587.
- [15] M. Suginome, A. Yamamoto, Y. Ito, *Chem. Commun.* **2002**, 1392–1393.
- [16] M. Suginome, L. Uehlin, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13196–13197.
- [17] M. Suginome, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1377–1387.
- [18] M. Suginome, Y. Tanaka, T. Hasui, *Synlett* **2006**, 2006, 1047–1050.
- [19] G. P. Junor, E. A. Romero, X. Chen, R. Jazzar, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2875–2878; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2901–2904.
- [20] K. A. Gudun, A. Slamova, D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4963–4968.
- [21] A. R. Bazkiaei, M. Findlater, A. E. V. Gorden, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 3675–3702.
- [22] C. Ghosh, S. Kim, M. R. Mena, J.-H. Kim, R. Pal, C. L. Rock, T. L. Groy, M.-H. Baik, R. J. Trovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15327–15337.
- [23] T. Kitano, T. Komuro, H. Tobita, *Organometallics* **2019**, *38*, 1417–1420.
- [24] A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2011**, 48, 455–457.
- [25] J. B. Geri, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12808–12814.
- [26] A. Kaithal, B. Chatterjee, C. Gunanathan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11153–11161.
- [27] H. Ben-Daat, C. L. Rock, M. Flores, T. L. Groy, A. C. Bowman, R. J. Trovitch, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7333–7336.
- [28] A. D. Ibrahim, S. W. Entsminger, A. R. Fout, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3730–3734.
- [29] M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13709–13714.
- [30] G. Nakamura, Y. Nakajima, K. Matsumoto, V. Srinivas, S. Shimada, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3196–3199.
- [31] I. Banerjee, S. Anga, K. Bano, T. K. Panda, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *902*, 120958.
- [32] S. Das, J. Bhattacharjee, T. K. Panda, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 16812–16818.

- [33] J. Bhattacharjee, A. Harinath, K. Bano, T. K. Panda, *ACS Omega* **2020**, *5*, 1595–1606.
- [34] J. L. Lortie, T. Dudding, B. M. Gabidullin, G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8454–8459.
- [35] X. Wang, X. Xu, *RSC Adv.* **2020**, *11*, 1128–1133.
- [36] Z. Huang, S. Wang, X. Zhu, Q. Yuan, Y. Wei, S. Zhou, X. Mu, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15069–15078.
- [37] S. Saha, M. S. Eisen, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5947–5956.
- [38] P. Ghosh, A. J. von Wangelin, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 960–966.
- [39] H. Kim, H. T. Kim, J. H. Lee, H. Hwang, D. K. An, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 34421–34427.
- [40] C. Weetman, M. D. Anker, M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. Liptrot, M. F. Mahon, *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 628–641.
- [41] J. Li, M. Luo, X. Sheng, H. Hua, W. Yao, S. A. Pullarkat, L. Xu, M. Ma, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3538–3547.
- [42] Y. Ding, X. Ma, Y. Liu, W. Liu, Z. Yang, H. W. Roesky, *Organometallics* **2019**, *38*, 3092–3097.
- [43] A. Harinath, J. Bhattacharjee, T. K. Panda, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 850–857.
- [44] W. Liu, Y. Ding, D. Jin, Q. Shen, B. Yan, X. Ma, Z. Yang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 3812–3815.
- [45] N. Sarkar, S. Bera, S. Nembenna, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4999–5009.
- [46] M. R. Adams, C.-H. Tien, B. S. N. Huchenski, M. J. Ferguson, A. W. H. Speed, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6268–6271; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6364–6367.
- [47] C.-H. Tien, M. R. Adams, M. J. Ferguson, E. R. Johnson, A. W. H. Speed, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5565–5568.
- [48] T. Hynes, E. N. Welsh, R. McDonald, M. J. Ferguson, A. W. H. Speed, *Organometallics* **2018**, *37*, 841–844.
- [49] T. Lundrigan, E. N. Welsh, T. Hynes, C.-H. Tien, M. R. Adams, K. R. Roy, K. N. Robertson, A. W. H. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14083–14088.
- [50] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.
- [51] J. L. Carden, A. Dasgupta, R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1706–1725.
- [52] J. R. Lawson, L. C. Wilkins, R. L. Melen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10997–11000.
- [53] Q. Yin, Y. Soltani, R. L. Melen, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 2381–2384.
- [54] A. D. Bage, K. Nicholson, T. A. Hunt, T. Langer, S. P. Thomas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13479–13486.
- [55] W. Zou, L. Gao, J. Cao, Z. Li, G. Li, G. Wang, S. Li, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104004.
- [56] Z. Zhang, S. Huang, L. Huang, X. Xu, H. Zhao, X. Yan, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 12036–12043.
- [57] N. Gautam, R. Logdi, P. Sreejyothi, N. M. Rajendran, A. K. Tiwari, S. K. Mandal, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3047–3050.
- [58] J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11016–11020.
- [59] D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74–76.
- [60] L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876–5879; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5989–5992.
- [61] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [62] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199.
- [63] M. Ulrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [64] J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592–3612.
- [65] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [66] G. L. Stoychev, A. A. Auer, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 554–562.
- [67] F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 167–175.
- [68] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [69] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [70] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [71] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107.
- [72] H. Kruse, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101.
- [73] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [74] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [75] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [76] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [77] S. Grimme, A. Hansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12308–12313; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12483–12488.
- [78] H. Böhler, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.
- [79] C. Li, P. D. Gershon, *Biochemistry* **2006**, *45*, 907–917.
- [80] A. Holewinski, M. A. Sakwa-Novak, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11749–11759.
- [81] C. Zhu, T. R. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7750–7757.
- [82] C. Solé, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11351–11355; *Angew. Chem.* **2013**, *123*, 11561–11565.



Supporting Information

Frustrated Lewis Pair-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenum Catalysis

Benedikt Sieland, Axel Hoppe, Arne J. Stepen, and Jan Paradies* © 2022 The Authors.
Advanced Synthesis & Catalysis published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Supporting Information for:
Frustrated Lewis pair-catalyzed hydroboration of nitriles: FLP versus borenum catalysis
Benedikt Sieland, Axel Hoppe, Arne J. Stepen, Jan Paradies*

2.9.1.5.	ethyl (Z)-4-((3-ethoxy-3-oxo-1-phenylprop-1-en-1-yl)amino)methyl)benzoate (8e)	19
2.9.1.6.	ethyl (Z)-3-(4-(dimethyl(carbamoyl)benzyl)amino)-3-phenylacrylate (8f)	19
2.9.1.7.	ethyl (Z)-3-(4-(1-hydroxyethyl)benzyl)amino)-3-phenylacrylate (8g)	19
2.9.1.8.	ethyl (Z)-3-(ethylamino)-3-phenylacrylate (8h)	20
2.9.1.9.	ethyl (Z)-3-(2-fluoroethyl)amino)-3-phenylacrylate (8i)	20
2.9.2.	General procedure for 1 mmol scale experiments	21
2.9.2.1.	ethyl (Z)-3-(benzylamino)-3-phenylacrylate (8a)	21
2.9.2.2.	ethyl (Z)-3-(2-fluoroethyl)amino)-3-phenylacrylate (8j)	21
3.	References	22
4.	NMR spectra	24
4.1.	NMR spectra of pure substances	24
4.2.	NMR spectra of Lewis adduct and FLP mixtures	93
5.	Stoichiometric hydroboration reactions	97
5.1.	Stoichiometric hydroboration of PhCN (4a) with H-Bpin (1) catalyzed by <i>in situ</i> generated [2-Bpin][H-Bpin][B(C ₆ F ₅) ₃]	97
5.2.	Stoichiometric hydroboration of PhCN (4a) with H-Bpin (1) catalyzed by <i>in situ</i> generated [2-Bpin][H-B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₂]	98
5.3.	Stoichiometric hydroboration of PhCN (4a) with H-Bpin (1) catalyzed by <i>in situ</i> generated [2-Bpin][H-B(C ₆ F ₅) ₃]	99
6.	Computational details	101

S-3

1.	General information	4
1.1.	Synthesis and techniques	4
1.2.	Reagents and materials	4
1.3.	Characterization	4
2.	Reduction of nitriles	6
2.1.	Synthesis of the tris(2,6-difluorophenyl)borane (catalyst (3b))	6
2.2.	4,4,5,5-tetramethyl-N-(phenylmethyl)-N-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl) 1,3,2-dioxaborolan-2-amine (5a)	6
2.3.	General procedure for catalyst optimization	7
2.4.	General procedure for catalyst loading with B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₂ (3b)	7
2.5.	General procedure for catalyst loading with B(C ₆ F ₅) ₃ (3a)	8
2.6.	General procedure for the catalytic reduction of nitriles	8
2.6.1.	phenylmethaniminium chloride (6a)	8
2.6.2.	(3-fluorophenyl)methaniminium chloride (6b)	9
2.6.3.	(4-fluorophenyl)methaniminium chloride (6c)	9
2.6.4.	(4-chlorophenyl)methaniminium chloride (6d)	9
2.6.5.	(4-bromophenyl)methaniminium chloride (6e)	10
2.6.6.	(4-methoxymethaniminium chloride (6f)	10
2.6.7.	(4-(trifluoromethyl)phenyl)methaniminium chloride (6g)	10
2.6.8.	<i>p</i> -tolylmethaniminium chloride (6h)	11
2.6.9.	(4-nitrophenyl)methaniminium chloride (6i)	11
2.6.10.	(4-(ethoxycarbonyl)phenyl)methaniminium chloride (6j)	11
2.6.11.	(4-(dimethyl(carbamoyl)phenyl)methaniminium chloride (6k)	12
2.6.12.	(4-(1-hydroxyethyl)phenyl)methaniminium chloride (6l)	12
2.6.13.	ethanimine hydrochloride (6m)	12
2.6.14.	2-fluoroethanimine hydrochloride (6n)	13
2.6.15.	2-chloroethanimine hydrochloride (6o)	13
2.6.16.	2-bromoethanimine hydrobromide (6p)	13
2.6.17.	2,2,2-trichloroethanimine hydrochloride (6q)	13
2.6.18.	hexanimine hydrochloride (6r)	14
2.7.	Examination of Lewis adduct or FLP formation	15
2.8.	Synthesis of borenium cations ([2-Bpin][B(C ₆ F ₅) ₃])	16
2.9.	Addition of nitriles to alkyenes after hydroboration	17
2.9.1.	General procedure for NMR-scale experiments	17
2.9.1.1.	ethyl (Z)-3-(benzylamino)-3-phenylacrylate (8a)	17
2.9.1.2.	ethyl (Z)-3-(4-fluorobenzylamino)-3-phenylacrylate (8b)	17
2.9.1.3.	ethyl (Z)-3-(4-methoxybenzylamino)-3-phenylacrylate (8c)	18
2.9.1.4.	ethyl (Z)-3-(4-nitrobenzylamino)-3-phenylacrylate (8d)	18

S-2

1. General information

1.1. Synthesis and techniques

All moisture and oxygen sensitive reactions were prepared and carried out in oven dried glassware under an inert, dry and O₂-free, atmosphere (Argon 5.0, Air liquid) employing Schlenk line techniques or in a glovebox by Glovebox Systemtechnik. Solvents were removed either by a rotation evaporator or for moisture and oxygen sensitive substances by using a nitrogen cooling trap. NMR-scale experiments were carried out in Teflon cap sealed J Young NMR tubes. Molecular sieves were activated at 280 °C under vacuum and stored under inert atmosphere.

1.2. Reagents and materials

All commercially available reagents were purchased from ABCR, Alfa Aesar, Fluorochem or TCI Chemicals and used as received without further purification unless stated otherwise. B(C₆F₅)₃ was purchased from Boulder Scientific company and used as received. Deuterated solvents were purchased from Deutero, degassed by 3 freeze-pump-thaw-cycles and stored under inert atmosphere over 3 Å respectively 4 Å molecular sieves. Solvents for reactions and air or moisture sensitive substances were bought as HPLC-grade (≥ 99 %) from Carl Roth, transferred into Strauss flask equipped with a J Young-type Teflon valve, degassed with 3 freeze-pump-thaw cycles and stored over 3 Å respectively 4 Å molecular sieves. Solvents for flash chromatography were either used as received (analytical or HPLC grade) or purified by distillation (technical grade). Hydrogen gas (6.0) was purchased from Air Liquide and purified through a gas purifier from Johnson Matthey Model HIG 35XL.

1.3. Characterization

Mass spectrometry (MS): Mass spectra were recorded on a WATERS SYNAPT 2G mass spectrometer (electrospray ionization-ESI) with a quadrupole-TOF analyzer. The intensity is normalized to the base signal as 100 %. The molecular fragments are addressed as the ratio between mass and charge (m/z), the intensities as a percentage value relative to the intensity of the base signal (100%). The abbreviation [M+]⁺ refers to the molecule-ion.

Nuclear magnetic resonance (NMR): NMR spectra were recorded on Bruker AV 300 (300 MHz), Bruker AV500 (500 MHz) or a Bruker Ascend 700 (700 MHz) spectrometer. Samples in the first two devices were measured either in the spinning mode (normal tubes) or non-spinning mode (J Young tubes). On the Bruker Ascend 700 all spectra were measured in

S-4

the non-spinning mode. Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm, δ) downfield from tetramethyl silane (TMS). The spectra were referenced to the residual proton signal of the CD₂Cl₂ (5.32 ppm for ¹H-NMR, 53.8 ppm for ¹³C-NMR), CDCl₃ (7.26 ppm for ¹H-NMR, 77.2 ppm for ¹³C-NMR), C₂D₂Cl₄ (5.91 ppm for ¹H-NMR, 74.2 ppm for ¹³C-NMR), C₆D₆ (7.16 ppm for ¹H-NMR, 128.1 ppm for ¹³C-NMR), DMSO-d₆ (2.50 ppm for ¹H-NMR, 77.1 ppm for ¹³C-NMR), respectively. The ¹¹B-NMR, ¹⁵N-NMR and ¹⁹F-NMR spectra were referenced to BF₃·OEt₂, NH₃, and CFCI₃, respectively. All coupling constants (J) are absolute values and are expressed in Hertz (Hz). The spectra were analysed according to first order and the descriptions of the signals include: s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multiplet, dd=doublet of doublets, etc. Exact assignment of signals was done under consideration of ¹H-COSY, ¹H-¹³C-HSQC, ¹H-¹³C-HMBC, ¹H-¹⁵N-HMBC and DEPT135 spectra. The following abbreviations were used: CH₃=primary (RCH₃), CH₂=secondary (R-CH₂), CH=tertiary (R₂CH), C_q=quaternary (R₄C), H_A=aromatic hydrogen.

Thin layer chromatography (TLC): All TLC were carried out on silica coated aluminium plates with UV-indicator (purchased from Merck, silica gel 60 F254). The TLC plates were analysed by UV-light (λ=254 nm) or stained either with aqueous potassium permanganate solution (KMnO₄ (1.5 g), K₂CO₃ (10.0 g), NaOH (1.0 g), 1.5 mL) and H₂O (200 mL)) or with Hemsian stain (Ce(NH₄)(NO₃)₆ (1.0 g), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (10.0 g), conc. H₂SO₄ (20 mL), H₂O (180 mL)) followed by development in a hot air stream.

S-5

2. Reduction of nitriles

2.1. Synthesis of the tris(2,6-difluorophenyl)borane (catalyst) (3b)

In a 100 mL Schlenk flask with a magnetic stir bar and septum a solution of 2-bromo-1,6-difluorobenzene (2.895 g, 15.0 mmol, 1.0 equiv.) in THF (50 mL) was cooled to -20 °C. At this temperature isopropylmagnesium chloride solution in THF (7.5 mL, 15.0 mmol, 1.0 equiv., 2.0 M) was added dropwise. The cooling bath was replaced by an ice bath and the mixture stirred for 1 h at 0 °C. Once the mixture was cooled to -50 °C, a solution of BF₃·Et₂O (700 mg, 5 mmol, 0.33 equiv.) in toluene (6 mL) was added dropwise and stirred at -50 °C for 1 h. The cooling bath was removed, and the reaction mixture warmed to RT for 1 h. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was extracted with hot toluene (4x 12 mL). After cooling down the colorless solid was filtered and washed with pentane (2x 3 mL). The product was sublimated at 120 °C and 1-10⁻² mbar and a colorless solid (376 mg, 21 %) obtained.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 7.46 (m, 1H, H_A), 6.86 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_A), ¹³C-NMR (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 61.5 (br.), ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 99.1.

The NMR data is in agreement with literature.¹

2.2. 4,4,5,5-tetramethyl-N-(phenylmethyl)-N-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan-2-amine (5a)

In a J Young NMR tube benzotrinitile (**4a**, 3.0 mmol, 1.0 equiv., 309.4 mg) and HBPin (**1**, 6.6 mmol, 2.2 equiv., 844.7 mg) was heated to 130 °C for 24h. After cooling to RT, the solid was dissolved in pentane and all volatiles were removed in vacuum to obtain a colorless solid (1.03 g, 96 %).

¹H-NMR (700 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 7.61 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H_A), 7.26 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_A), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H_A), 4.63 (s, 2H, CH₂), 1.04 (s, 24H, CH₃); ¹³C-NMR (160 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 26.29 (br.), ¹³C-NMR (176 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 143.6 (C₃), 128.6 (CH_A), 128.3 (CH_A), 126.9 (CH_A), 82.4 (C₀), 47.8 (CH₃), 24.5 (CH₃); ¹⁹N-NMR (71 MHz, C₆D₆, 298 K, δ [ppm]): 60.3.

HRMS (ESI+) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 360.2517, found [M+H]⁺ 360.2514.

NMR data are in agreement with literature.²

2.3. General procedure for catalyst optimization

In a J Young NMR tube benzotrinitile (10.3 mg, 0.1 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (28.2 mg, 0.22 mmol, 2.2 equiv.), hexamethylbenzene and the catalyst were dissolved in CDCl₃ (0.5 mL, 0.2 M). NMR experiments were performed at 25 °C.

Table 1: catalyst optimization for the hydroboration of PhCN **1a** with HBPin **2**.

Entry	Catalyst (equimolar)	Cat. [mol-%]	T [°C]	t [h]	yield [%] (determined by NMR)	
					PhCN	BPIn
1	-	-	130	24	9	
2	DABCO	5	130	24	7	
3	B(C ₆ F ₅) ₃	5	25 (130)	24	0 (82)	
4	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	5	25	18	20	
5	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	5	130	2	>99	
6	B(C ₆ F ₄ -CH ₃) ₃ /DABCO	5	25	2	>99	

2.4. General procedure for catalyst loading with B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b)

In a J Young NMR tube benzotrinitile (**4a**, 10.3 mg, 0.1 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 28.2 mg, 0.22 mmol, 2.2 equiv.), hexamethylbenzene and the catalyst were dissolved in CDCl₃ (0.5 mL, 0.2 M). NMR experiments were performed at 25 °C.

Table 2: Determination of the ideal catalyst loading (B(2,6-F₂-C₆H₃)₃/DABCO) for the hydroboration of PhCN **1a**.

Entry	Catalyst (equimolar)	Cat. [mol-%]	T [°C]	t [h]	yield [%] (determined by NMR)	
					PhCN	BPIn
1	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ /DABCO	2	25	2	>99	
2	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ /DABCO	1	25	2(18)	49(>99)	
3	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ /DABCO	0.5	25	2(18)	13(52)	
4	(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃	2	120	18	12	

2.5. General procedure for catalyst loading with B(C₆F₅)₃ (3a)

In a J Young NMR tube benzonitrile (**4a**, 20.6 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 56.3 mg, 0.44 mmol, 2.2 equiv.) and catalyst were dissolved in CDCl₃ (0.5 mL, 0.4 M). NMR experiments were performed at 25 °C.

Table 3 Determination of the ideal catalyst loading (B(C₆F₅)₃/DABCO) for the hydroboration of PhCN (1a).

Entry	Catalyst (equimolar)	HBPin (2.2 equiv.) catalyst CDCl ₃ -ΔT		Ph-N≡C-Ph	Ph-N ⁺ (BPiN) ₂	T [°C]	t [h]	yield (determined by NMR) [%]
		Cat. [mol-%]	ΔT					
1	B(C ₆ F ₅) ₃	5	130	18	38			
2	B(C ₆ F ₅) ₃	10	130	18	70			
3	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	0.5	130	18	8			
4	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	1	130	18	>99			
5	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	2	130	18	>99			
6	B(C ₆ F ₅) ₃ /DABCO	5	130	18	>99			

2.6. General procedure for the catalytic reduction of nitriles

In a J Young NMR tube nitrile (**4**, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 56.3 mg, 0.44 mmol, 2.2 equiv.), DABCO (**2**, 0.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**3b**, 1.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) were reacted in CDCl₃ (0.5 mL) for 18h at RT. The mixture was diluted with Et₂O (1 mL), filtered and transferred into a vial. The product was precipitated as hydrochloride with HCl in 1,4-dioxane (4 M, 0.3 mL), the suspension was centrifuged, and the supernatant was removed. The solid was washed with Et₂O (4 mL), treated with ultrasound for 2 minutes, centrifuged and the supernatant was again removed. This washing process was carried out three times.

2.6.1. phenylmethaniminium chloride (**6a**)

6a was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (29.0 mg, 100%) was obtained. NMR data are in agreement with the literature.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.61 (br., 3H, NH₃), 7.51 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, 2H, H_{6a}), 7.40 (t, ³J_{HH}=7.4 Hz, 2H, H_{6a}), 7.36 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 1H, H_{6a}), 3.99 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 134.1 (C₃), 129.0 (CH_{6a}), 128.5 (CH_{6a}), 128.3 (C₂), 42.1 (CH₂). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 40.0.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 108.0813, found [M]⁺ 108.0802. The NMR data is in agreement with literature.³⁻⁵

S-8

2.6.2. (3-fluorophenyl)methaniminium chloride (**6b**)

6b was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (32.3 mg, 100%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.69 (br., 3H, NH₃), 7.44 (m, 2H, H_{6a}), 7.36 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, 1H, H_{6a}), 7.20 (t, ³J_{HH}=8.5 Hz, 1H, H_{6a}), 4.03 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 161.9 (d, ¹J_{CF}=243.5 Hz, C₄), 136.8 (d, ¹J_{CF}=7.9 Hz, C₃), 130.5 (d, ¹J_{CF}=8.3 Hz, CH_{6a}), 125.1 (d, ¹J_{CF}=2.7 Hz, CH_{6a}), 115.8 (d, ¹J_{CF}=22.2 Hz, CH_{6a}), 115.1 (d, ¹J_{CF}=20.9 Hz, CH_{6a}), 41.5 (d, ¹J_{CF}=1.6 Hz, CH₂). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.1; ¹⁹F-NMR (659 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): -112.9 (m).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 126.0719, found [M]⁺ 126.0714.

The NMR data is in agreement with the literature.⁴

2.6.3. (4-fluorophenyl)methaniminium chloride (**6c**)

6c was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (31.7 mg, 98%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.54 (br., 3H, NH₃), 7.57 (m, 2H, H_{6a}), 7.24 (m, 2H, H_{6a}), 3.99 (s, 2H, H₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 162.1 (d, ¹J_{CF}=244.5 Hz, C₄), 131.4 (d, ¹J_{CF}=8.3 Hz, 1C, C₃), 130.4 (d, ¹J_{CF}=3.1 Hz, CH_{6a}), 115.3 (d, ¹J_{CF}=21.4 Hz, CH_{6a}), 41.3 (CH₂), ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.1; ¹⁹F-NMR (659 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): -113.7 (m).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 126.0719, found [M]⁺ 126.0723.

The NMR data is in agreement with the literature.^{5,6}

2.6.4. (4-chlorophenyl)methaniminium chloride (**6d**)

6d was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (34.3 mg, 96%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.62 (br., 3H, NH₃), 7.55 (d, ³J_{HH}=8.2 Hz, 2H, H_{6a}), 7.47 (d, ³J_{HH}=8.2 Hz, 2H, H_{6a}), 4.00 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 133.1 (C₃), 133.1 (C₃), 131.0 (CH_{6a}), 128.5 (CH_{6a}), 41.3 (CH₂); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.0.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 142.0424, found [M]⁺ 142.0422.

The NMR data is in agreement with the literature.^{5,6}

S-9

2.6.5. (4-bromophenyl)methanaminium chloride (**6e**)

6e was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (44.1 mg, 99%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.62 (br., 3H, NH₃), 7.61 (d, ³J_{HH}=7.8 Hz, 2H, H_{6a}), 7.48 (d, ³J_{HH}=8.0 Hz, 2H, H_{6b}), 3.98 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 133.5 (C_q), 131.4 (CH_{6a}), 131.3 (CH_{6b}), 121.7 (C_q), 41.4 (CH₂). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.1 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 185.1933, found [M-CH₃NH₃]⁺ 170.9639.

The NMR data is in agreement with the literature.^{3,5,6}

2.6.6. (4-methoxymethanaminium chloride (**6f**)

6f was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (34.5 mg, 99%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.49 (br., 3H, NH₃), 7.43 (d, ³J_{HH}=8.2 Hz, 2H, H_{6a}), 7.43 (d, ³J_{HH}=8.2 Hz, 2H, H_{6b}), 3.91 (s, 2H, CH₂), 3.75 (s, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 159.3 (C_q), 130.5 (CH_{6a}), 126.0 (C_q), 113.9 (CH_{6b}), 55.2 (CH₃), 41.6 (CH₂). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 40.4 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 138.0919, found [M]⁺ 138.0916.

The NMR data is in agreement with the literature.^{3,5,6}

2.6.7. (4-(trifluoromethyl)phenyl)methanaminium chloride (**6g**)

6g was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (39.8 mg, 94%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.69 (br., 3H, NH₃), 7.79 (d, ³J_{HH}=8.1 Hz, 2H, H_{6a}), 7.75 (d, ³J_{HH}=8.1 Hz, 2H, H_{6b}), 4.12 (s, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 138.8 (C_q), 129.8 (CH_{6a}), 128.8 (q, ²J_{CF}=31.8 Hz, C_q), 125.3 (q, ³J_{CF}=3.7 Hz, CH_{6b}), 124.1 (q, ¹J_{CF}=272.2, CF₃), 41.5 (CH₂), ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.2, ¹⁹F-NMR (659 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): -61.1 (m) (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 176.0687, found [M]⁺ 176.0696.

The NMR data is in agreement with the literature.^{3,5,6}

2.6.8. *p*-tolylmethanaminium chloride (**6h**)

6h was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (30.4 mg, 97%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.49 (br., 3H, NH₃), 7.38 (d, ³J_{HH}=7.7 Hz, 2H, H_{6a}), 7.21 (d, ³J_{HH}=7.7 Hz, 2H, H_{6b}), 3.94 (s, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 137.7 (C_q), 131.1 (C_q), 129.0 (CH_{6a}), 128.9 (CH_{6b}), 41.9 (CH₂), 20.7 (CH₃). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.8 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 122.0970, found [M]⁺ 122.0971.

The NMR data is in agreement with the literature.^{4,6}

2.6.9. (4-nitrophenyl)methanaminium chloride (**6i**)

6i was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (38.0 mg, 100%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.82 (br., 3H, NH₃), 8.26 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 2H, H_{6a}), 7.81 (d, ³J_{HH}=8.9 Hz, 2H, H_{6b}), 4.17 (q, ³J_{HH}=5.3 Hz, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 148.0 (C_q), 142.4 (C_q), 130.9 (CH_{6a}), 124.1 (CH_{6b}), 42.0 (CH₂). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 370.7 (NO₂) 38.1 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 153.0664, found [M]⁺ 153.0672.

The NMR data is in agreement with the literature.³

2.6.10. (4-(ethoxycarbonyl)phenyl)methanaminium chloride (**6j**)

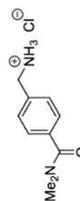
6j was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (41.5 mg, 96%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.71 (br., 3H, NH₃), 7.97 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 2H, H_{6a}), 7.66 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 2H, H_{6b}), 4.31 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 4.09 (q, ³J_{HH}=4.8 Hz, 2H, CH₂N), 1.32 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 165.4 (C_q), 139.4 (C_q), 129.7 (C_q), 129.2 (CH_{6a}), 129.2 (CH_{6b}), 60.8 (CH₂O), 41.7 (CH₂N), 14.1 (CH₃). ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 38.7 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 180.1025, found [M]⁺ 180.1022.

The NMR data is in agreement with the literature.⁷

2.6.11. (4-(dimethylcarbamoyl)phenyl)methanaminium chloride (**6k**)

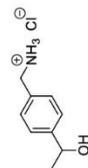


6k was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (42.7 mg, 100%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.54 (br., 3H, NH₃), 7.55 (m, 2H, H_{ar}), 7.43 (m, 2H, H_{ar}), 4.04 (q, ³J_{H-F}=5.5 Hz, 2H, CH₂N), 2.98 (s, 3H, CH₃), 2.89 (s, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 169.7 (C_o), 136.5 (C_o), 135.2 (C_o), 128.8 (CH_{ar}), 41.8 (CH₂N), 38.9 (CH₃), 34.7 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 38.4 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 179.1184, found [M]⁺ 179.1189.

2.6.12. (4-(1-hydroxyethyl)phenyl)methanaminium chloride (**6l**)



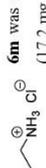
6l was synthesized according to general procedure 2.6, but with 3.3 equiv. HEPIn. Additionally, the mixture was purified in a modified literature.⁴ Therefore, the reaction mixture was filtered, and the filter was washed with Et₂O (two times 2 mL). The product was precipitated by addition of HCl (4 M in 1,4-dioxane, 0.5 mL) to the filtrate. After stirring for 1h, the suspension was filtered, the residue was washed with EtOAc and the product was redissolved in MeOH. The solvent was removed in vacuum and the residue was dissolved in MeOH (0.2 mL). **6l** was precipitated by addition of dichloromethane (2 mL) und EtOAc (4 mL). A colourless solid (35.7 mg, 94%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.60 (br., 3H, NH₃), 7.45 (d, ³J_{H-F}=8.2 Hz, 2H, H_{ar}), 7.36 (d, ³J_{H-F}=8.1 Hz, 2H, H_{ar}), 5.26 (br., 1H, OH), 4.73 (q, ³J_{H-F}=6.4 Hz, 2H, CH₂O), 3.96 (d, ³J_{H-F}=3.3 Hz, 2H, CH₂N), 1.32 (d, ³J_{H-F}=6.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 148.4 (C_o), 132.8 (C_o), 129.4 (C_{ar}), 126.1 (CH_{ar}), 68.4 (CH₂O), 42.6 (CH₂N), 26.7 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 40.3 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 152.1075, found [M]⁺ 152.1069.

The NMR data is in agreement with the literature.⁴

2.6.13. ethanamine hydrochloride (**6m**)



6m was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (17.2 mg, 97%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.13 (br., 3H, NH₃), 2.79 (q, ³J_{H-F}=6.8 Hz, 2H, CH₂), 1.15 (t, ³J_{H-F}=7.3 Hz), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 34.0 (CH₂), 12.5 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 39.4 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 46.0657, found [M]⁺ 46.0659.

S-12

2.6.14. 2-fluoroethanamine hydrochloride (**6n**)



6n was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (18.3 mg, 96%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.50 (br., 3H, NH₃), 4.66 (m, 2H, CH₂F), 3.11 (m, 2H, CH₂), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 80.5 (d, ¹J_{CF}=164.9 Hz, CH₂), 39.1 (d, ³J_{CF}=20.0 Hz, CH₂); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 32.6 (NH₃⁺); ¹⁹F-NMR (659 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): -224.1 (m).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 64.0563, found [M]⁺ 64.0564.

2.6.15. 2-chloroethanamine hydrochloride (**6o**)

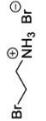


6o was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (23.0 mg, 99%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.51 (br., 3H, NH₃), 3.88 (t, ³J_{H-F}=6.0 Hz, 2H, CH₂), 3.15 (t, ³J_{H-F}=5.8 Hz, 2H, CH₂Cl); ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 41.8 (CH₂Cl), 41.2 (CH₂); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 35.2 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 80.0267, found [M]⁺ 80.0267.

2.6.16. 2-bromoethanamine hydrobromide (**6p**)



6p was synthesized according to general procedure 2.6. For the work up an excess of HBr (48%, 1.2 equiv.) was added to the reaction mixture. All volatiles were removed in vacuum and the residue was washed with Et₂O (3x 4 mL). A colourless solid (37.0 mg, 90%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 8.06 (br., 3H, NH₃), 3.66 (t, ³J_{H-F}=6.2 Hz, 2H, CH₂N), 3.26 (br., 2H, CH₂Br), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 40.6 (CH₂Br), 29.1 (CH₂N); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 34.6.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 123.9762, found [M]⁺ 123.9752.

2.6.17. 2,2,2-trichloroethanamine hydrochloride (**6q**)



6q was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (29.8 mg, 77%) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 9.14 (br., 3H, NH₃), 4.14 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 94.4 (CCl₃), 56.1 (CH₂); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 36.9 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 147.9488, found [M]⁺ 147.9478.

S-13

2.6.18. hexanamine hydrochloride (**6r**)



6r was synthesized according to general procedure 2.6. A colourless solid (24.0 mg, 87%) was obtained.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 2.71 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.7$ Hz, 2H, CH₂), 1.55 (quint, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, 2H, CH₂), 1.12-1.32 (m, 6H, CH₂), 0.85 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.0$ Hz, 3H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 38.7 (CH₂), 30.7 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.6 (CH₂), 21.9 (CH₂), 13.8 (CH₃); $^{15}\text{N-NMR}$ (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 37.4 (NH₃⁺).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M]⁺ 102.1283, found [M]⁺ 102.1273.

The NMR data is in agreement with the literature.⁵

2.7. Examination of Lewis adduct or FLP formation

In a J Young NMR tube, the substances given in the table below, were weighed in in equimolar ratio (each 0.02 mmol), dissolved in CDCl₃ (0.5 mL, 0.04 M) and NMR were measured.

Table 4: Determination of Lewis adduct or FLP formation.

Entry	Substance/s	NMR spectra	Observation
1	DABCO	^1H	
2	HBPin	^1H , ^{13}C	
3	DABCO, HBPin	^1H , ^{13}C	
4	B(C ₆ F ₅) ₃	^{13}C , ^{19}F	
5	B(C ₆ F ₅) ₃ , DABCO	^1H , ^{13}C , ^{19}F	Colourless solid is formed
6	B(C ₆ F ₅) ₃ , DABCO, HBPin	^1H , ^{13}C , ^{19}F	Colourless solid is formed
7	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃), DABCO	^1H , ^{13}C , ^{19}F	
8	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃), HBPin	^1H , ^{13}C , ^{19}F	
9	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃), DABCO, HBPin	^1H , ^{13}C , ^{19}F	
10	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃), DABCO, HBPin	^1H , ^{13}C , ^{19}F	Colourless solid is formed (isolated and measured in DMSO-d ₆)

DABCO: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 2.79 (s, 12H, CH₂).

HBPin: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 3.87 (q, $^1J_{\text{BF}}=174.1$ Hz, 1H, BH), 1.27 (s, 12H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 28.2 (d, $^1J_{\text{BF}}=174.3$ Hz).

DABCO+HBPin: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 3.78 (q, $^1J_{\text{BF}}=169.3$ Hz, 1H, BH), 2.80 (s, 12H, CH₂), 1.26 (s, 12H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 26.6 (d, $^1J_{\text{BF}}=170.6$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 115.5 (m).

B(C₆F₅)₃: $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 59.3 (br.), $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -127.7 (m), -142.4 (m), -159.8 (m).

B(C₆F₅)₃+DABCO: not soluble in CDCl₃.

B(C₆F₅)₃+DABCO+HBPin: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 3.23 (m, 12H), 1.64 (s, 0.6H), 1.34 (s, 7.5H), 1.29 (s, 2.7H), 1.10 (s, 2.6H), 0.90 (s, 1.6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 26.1, 21.6, 19.1, -25.1 (d, $^1J_{\text{BF}}=71.6$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -134.1 (d, $^3J_{\text{FF}}=20.4$ Hz), -162.7 (t, $^3J_{\text{FF}}=20.1$ Hz), 166.1 (t, $^3J_{\text{FF}}=18.4$ Hz).

B(2,6-F₂-C₆H₃)₃: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.46 (m, 3H, H_{6a}), 6.85 (m, 6H, H_{6c}); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 61.5 (br.), $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -99.1 (t, $^3J_{\text{FF}}=6.4$ Hz).

B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.44 (m, 3H, H_{6a}), 6.85 (m, 6H, H_{6c}), 2.80 (s, 12H, CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 60.1 (br.), $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -98.7.

B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+HBPin: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.45 (m, 3H, H_{6a}), 6.86 (m, 6H, H_{6c}), 3.87 (q, $^1J_{\text{BF}}=171.9$ Hz, 1H, BH), 1.39 (s, 0.7H, CH₃), 1.27 (s, 12H, CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 62.5 (br.), 28.2 (d, $^1J_{\text{BF}}=173.9$ Hz), $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -99.0 (m).

S-14

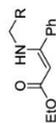
S-15

washed with pentane (2x 1 mL) and then transferred into a vial with dichloromethane. All volatiles were removed to give intense yellow solid. The material was not isolated in pure form (see section 4.2) but served for comparison of reaction intermediates.

2.9. Addition of nitriles to alkynes after hydroboration

2.9.1. General procedure for NMR-scale experiments

In a crimp seal glass vial the nitrile (**4**, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 58.3 mg, 0.44 mmol, 2.2 equiv.), DABCO (**2**, 0.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₂ (**3b**, 1.4 mg, 0.004 mmol, 0.02 equiv.) were reacted in CDCl₃ (0.5 mL). The mixture was stirred at RT for 18h. All volatiles were removed in vacuum. After addition of ethyl 3-phenylpropionate (**7**, 23.3 mg, 0.13 mmol, 0.67 equiv.), tBuONa (2.3 mg, 0.03 mmol, 0.17 equiv.) and EtOH (1 mL) the mixture was heated to 80 °C for 18h. The crude product was purified by column chromatography.



2.9.1.1. ethyl (Z)-3-(benzylamino)-3-phenylacrylate (**8a**)

8a was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane:ethyl acetate 1:1 R_f=0.29) a yellow oil (33.6 mg, 90 %) was obtained.

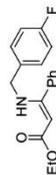
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.93 (br., 1H, NH), 7.33-7.41 (m, 5H, H_{Ar}), 7.30 (t, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.24 (t, ³J_{HH}=7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.18 (d, ³J_{HH}=7.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.69 (s, 1H, CH), 4.27 (d, ³J_{HH}=6.6 Hz, 2H, CH₂), 4.17 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.15 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 170.6 (C=O), 165.0 (C_β), 139.5 (C_α), 136.2 (C_γ), 129.5 (1H, CH_{Ar}), 128.8 (2H, CH_{Ar}), 128.6 (2H, CH_{Ar}), 128.1 (2H, CH_{Ar}), 127.4 (1H, CH_{Ar}), 127.1 (2H, CH_{Ar}), 86.5 (CH), 59.0 (CH₂O), 48.6 (CH₂N), 14.8 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 95.9.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 282.1494, found [M+H]⁺ 282.1486.

The NMR data is in agreement with the literature.⁹

2.9.1.2. ethyl (Z)-3-(4-fluorobenzylamino)-3-phenylacrylate (**8b**)

8b was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane:ethylacetate, 1:1 R_f=0.37) a yellow oil (32.7 mg, 82 % of 0.13 mmol) was obtained.



B(C₆F₅-C₆H₃)⁺DABCO+HBPin: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 7.45 (br., 2H, H_{Ar}), 6.86 (br., 6H, H_{Ar}), 6.59 (br., 1H, H_{Ar}), 3.22-2.69 (m, 12H, CH₂): 1.27 (br., 12H, CH₃); ¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 62.1 (br.), 27.7 (d, ¹J_{BF}=172.8 Hz), 21.0, 4.2 (br.), -24.7 (d, ¹J_{BH}=69.0 Hz); ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -99.0 (br.), -102.2 (br.).

Solid from B(2,6-F₂-C₆H₃)⁺DABCO+HBPin: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 303 K, δ [ppm]): 6.84 (br., 3H, H_{Ar}), 6.47 (br., 6H, H_{Ar}), 3.50 (q, 1J_{BH}=86.9 Hz, 1H, BH), 3.00 (s, 12H, CH₃); ¹B-NMR (160 MHz, DMSO-d₆, 303 K, δ [ppm]): -25.4 (d, ¹J_{BF}=82.6 Hz); ¹⁹F-NMR (282 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): -100.5 (br.).

2.8. Synthesis of boronium cations ([2-Bpin][B(C₆F₅)₄])

In a crimp seal glass vial with magnetic stir bar a solution of HBPin (**1**, 2.8 mg, 0.022 mmol, 1.1 equiv.) in dichloromethane (0.25 mL) was added to a solution of trityl tetrais(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)borat (18.4 mg, 0.02 mmol, 1.0 equiv.) in dichloromethane (0.5 mL), followed by a solution von DABCO (**2**, 2.5 mg, 0.022 mmol, 1.1 equiv.) in dichloromethane (0.25 mL). The mixture was stirred for 1 h and then precipitated from pentane (5 mL). After the suspension was filtered, the residue was washed with pentane (2x 1 mL) and then transferred into a vial with dichloromethane. All volatiles were removed to give colourless solid (16.8 mg, 92 %).

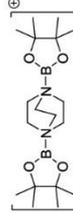
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 3.13 (s, 12H, NH₂), 1.37 (s, 12H, CH₃); ¹³C-NMR (224.7 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 25.8 (br.), -16.8; ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 148.4 (d, ¹J_{CF}=238.6 Hz, 8C, CF_{Ar}), 138.4 (d, ¹J_{CF}=247.2 Hz, 4C, CF_{Ar}), 136.5 (d, ¹J_{CF}=247.2 Hz, 8C, CF_{Ar}), 90.7 (C_q), 48.7 (CH₂N), 44.3 (CH₂N), 24.3 (CH₃); ¹⁹F-NMR (659 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 166.6 (4F, CF_{Ar}), 162.7 (8F, CF_{Ar}), 132.7 (8F, CF_{Ar}).

⁺The ¹³C-NMR signal of the C_q of B(C₆F₅)₄⁺ was not observed.

The NMR data is in agreement with literature.⁸

Synthesis of diboreonium dication

In a crimp seal glass vial with magnetic stir bar a solution of HBPin (**1**, 5.6 mg, 0.044 mmol, 2.0 equiv.) in dichloromethane (0.25 mL) was added to a solution of trityl tetrais(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)borat (36.8 mg, 0.04 mmol, 1.8 equiv.) in dichloromethane (0.5 mL), followed by a solution von DABCO (**2**, 2.5 mg, 0.022 mmol, 1.0 equiv.) in dichloromethane (0.25 mL). The mixture was stirred for 1 h and then precipitated from pentane (5 mL). After the suspension was filtered, the residue was



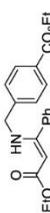
HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+Na]⁺ 349.1164, found [M+Na]⁺ 394.1173.

2.9.1.5. ethyl (Z)-4-((3-ethoxy-3-oxo-1-phenylprop-1-en-1-yl)amino)methylbenzoate (**8e**)

8e was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, dichloromethane-cyclohexane 4:1 R_f=0.27) a yellow oil (36.0 mg, 76 % of 0.13 mmol) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.95 (t, ³J_{HH}=6.3 Hz, 1H, NH), 7.97 (d, ³J_{HH}=8.3 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.38 (m, 1H, H_{Ar}), 7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.29 (m, 2H, H_{Ar}), 7.22 (d, ³J_{HH}=8.5 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.71 (s, 1H, CH), 4.36 (d, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 4.31 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, CH₃N), 4.16 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 170.6 (C=O), 166.6 (C_q), 164.8 (C_q), 144.8 (C_q), 135.9 (C_q), 130.1 (CH_{Ar}), 129.6 (C_q), 129.6 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 126.8 (CH_{Ar}), 87.2 (CH), 61.4 (CH₂O), 59.1 (CH₂O), 48.2 (CH₃N), 14.8 (CH₃), 14.5 (CH₃). ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 92.8.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 354.1705, found [M+H]⁺ 354.1691.

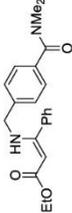


2.9.1.6. ethyl (Z)-3-(4-(dimethylcarbamoyl)benzylamino)-3-phenylacrylate (**8f**)

8f was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, dichloromethane-cyclohexane 20:1 R_f=0.44) a yellow oil (42.0 mg, 89 % of 0.13 mmol) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.91 (t, ³J_{HH}=6.1 Hz, 1H, NH), 7.40-7.29 (m, 7H, H_{Ar}), 7.19 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.69 (s, 1H, CH), 4.28 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 2H, CH₂N), 4.15 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.09 (s, 3H, NCH₃), 2.96 (s, 3H, NCH₃), 1.27 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 171.5 (C=O), 170.6 (C_q), 164.9 (C_q), 141.1 (C_q), 135.9 (C_q), 135.4 (C_q), 129.6 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 86.9 (C_q), 59.1 (CH₂O), 48.2 (CH₃), 39.8 (NCH₃), 35.6 (NCH₃), 14.7 (CH₃), ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 94.2.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 353.1865, found [M+H]⁺ 353.1849.

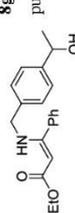


2.9.1.7. ethyl (Z)-3-(4-(1-hydroxyethyl)benzylamino)-3-phenylacrylate (**8g**)

8g was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, dichloromethane-cyclohexane 20:1 R_f=0.44) a yellow oil (42.0 mg, 89 % of 0.13 mmol) was obtained.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.91 (t, ³J_{HH}=6.1 Hz, 1H, NH), 7.40-7.29 (m, 7H, H_{Ar}), 7.19 (d, ³J_{HH}=8.4 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.69 (s, 1H, CH), 4.28 (d, ³J_{HH}=6.7 Hz, 2H, CH₂N), 4.15 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.09 (s, 3H, NCH₃), 2.96 (s, 3H, NCH₃), 1.27 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 171.5 (C=O), 170.6 (C_q), 164.9 (C_q), 141.1 (C_q), 135.9 (C_q), 135.4 (C_q), 129.6 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 127.6 (CH_{Ar}), 126.9 (CH_{Ar}), 86.9 (C_q), 59.1 (CH₂O), 48.2 (CH₃), 39.8 (NCH₃), 35.6 (NCH₃), 14.7 (CH₃), ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 94.2.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 353.1865, found [M+H]⁺ 353.1849.



S-19

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 8.86 (br, 1H, NH), 7.29-7.40 (m, 5H, H_{Ar}), 7.12 (m, 2H, H_{Ar}), 6.97 (m, 2H, H_{Ar}), 4.68 (s, 1H, CH), 4.22 (d, ³J_{HH}=6.2 Hz, 2H, CH₂N), 4.15 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 1.28 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 170.5 (C=O), 164.7 (C_q), 162.2 (d, ³J_{CF}=245 Hz, 1C, C_q), 136.0 (C_q), 129.5 (CH_{Ar}), 128.7 (d, ³J_{CF}=8.1 Hz, 1C, C_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 115.6 (d, ³J_{CF}=21.4 Hz, 1C, C_{Ar}), 86.9 (CH), 59.0 (CH₂O), 47.8 (CH₃N), 14.7 (CH₃). ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 95.5, ¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 115.5 (m).

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+Na]⁺ 322.1219, found [M+Na]⁺ 322.1228.

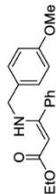
2.9.1.3. ethyl (Z)-3-(4-methoxybenzylamino)-3-phenylacrylate (**8c**)

8c was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethylacetate, 1:1 R_f=0.14) a yellow oil (33.3 mg, 77 % of 0.13 mmol) was obtained.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 8.83 (br, 1H, NH), 7.32-7.40 (m, 5H, H_{Ar}), 7.08 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 6.82 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 4.65 (s, 1H, CH), 4.19 (d, ³J_{HH}=6.3 Hz, 2H, CH₂N), 4.14 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 1.27 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 170.5 (C=O), 164.8 (C_q), 159.0 (C_q), 136.2 (C_q), 131.5 (C_q), 129.4 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 128.3 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 114.2 (CH_{Ar}), 86.3 (C_q), 58.9 (CH₂O), 55.4 (CH₃), 48.0 (CH₃N), 14.7 (CH₃), ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 98.0.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+Na]⁺ 334.1414, found [M+Na]⁺ 334.1422.

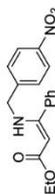
The NMR data is in agreement with the literature.¹⁰



2.9.1.4. ethyl (Z)-3-(4-nitrobenzylamino)-3-phenylacrylate (**8d**)

8d was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethylacetate, 1:1 R_f=0.18) a yellow oil (24.9 mg, 60 % of 0.13 mmol) was obtained.

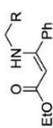
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.97 (t, ³J_{HH}=5.8 Hz, 1H, NH), 8.15 (d, ³J_{HH}=8.7 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.39 (m, 1H, H_{Ar}), 7.35 (m, 2H, H_{Ar}), 7.31 (d, ³J_{HH}=8.8 Hz, 2H, H_{Ar}), 7.28 (m, 2H, H_{Ar}), 4.76 (s, 1H, CH), 4.37 (d, ³J_{HH}=6.8 Hz, 2H, CH₂N), 4.17 (q, ³J_{HH}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 1.29 (t, ³J_{HH}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 170.6 (C=O), 164.6 (C_q), 147.4 (C_q), 135.6 (C_q), 129.8 (CH_{Ar}), 128.8 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 127.7 (CH_{Ar}), 124.1 (CH_{Ar}), 88.1 (CH), 59.3 (CH₂), 47.9 (CH₃N), 14.7 (CH₃), ¹⁵N-NMR (71 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 369.4 (NO₂), 90.5 (NH).



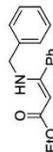
S-18

2.9.2. General procedure for 1 mmol scale experiments

The second step of this synthesis was performed analogous to literature for B-N adducts.¹¹ In a crimp seal glass vial the nitrile (**4**, 1.5 mmol, 1.0 equiv.), HBPin (**1**, 423.6 mg, 3.31 mmol, 2.2 equiv.), DABCO (**2**, 3.4 mg, 0.03 mmol, 0.02 equiv.) and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (**3b**, 10.5 mg, 0.03 mmol, 0.02 equiv.) were reacted in CDCl₃ (3.8 mL). The mixture was stirred at RT for 18h. All volatiles were removed in vacuum. After adding ethyl 3-phenylpropionate (**7**, 174.7 mg, 1.0 mmol, 0.67 equiv.), tBuONa (24.1 mg, 0.25 mmol, 0.17 equiv.) and EtOH (7.7 mL) the mixture was heated to 80 °C for 18h. After the solvent was removed in vacuum, the crude product was purified by column chromatography (silica, cyclohexane ethylacetate,).

2.9.2.1. ethyl (Z)-3-(benzylamino)-3-phenylacrylate (**8a**)

8a was synthesized according to general procedure 2.9.2. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethyl acetate, 1:1 R_f=0.29) a yellow oil (235.5 mg, 83 %) was obtained.



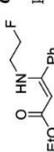
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.93 (br., 1H, NH), 7.33-7.41 (m, 5H, H_{Aa}), 7.30 (t, ³J_{HF}=7.5 Hz, 2H, H_{Aa}), 7.24 (t, ³J_{HF}=7.4 Hz, 1H, H_{Aa}), 7.18 (d, ³J_{HF}=7.5 Hz, 2H, H_{Aa}), 4.69 (s, 1H, CH), 4.27 (d, ³J_{HF}=6.6 Hz, 2H, CH₂), 4.17 (q, ³J_{HF}=7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.15 (t, ³J_{HF}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 170.6 (C_q), 165.0 (C_q), 139.5 (C_q), 136.2 (C_q), 129.5 (1H, CH_{2a}), 128.8 (2H, CH_{2a}), 128.6 (2H, CH_{2a}), 128.1 (2H, CH_{2a}), 127.4 (1H, CH_{2a}), 127.1 (2H, CH_{2a}), 86.5 (CH), 59.0 (CH₂O), 48.6 (CH₂N), 14.8 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, DMSO-d₆, 298 K, δ [ppm]): 95.9.

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 282.1494, found [M+H]⁺ 282.1486.

The NMR data is in agreement with the literature.⁹

2.9.2.2. ethyl (Z)-3-(2-fluoroethylamino)-3-phenylacrylate (**8l**)

6l was synthesized according to general procedure 2.9.2. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethyl acetate, 1:1 R_f=0.29) a yellow oil (182.1 mg, 77 %) was obtained.



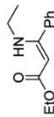
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.70 (br., 1H, NH), 7.32-7.44 (m, 5H, H_{Aa}), 4.68 (s, 1H, CH), 4.38 (dq, ³J_{HF}=5.1 Hz, ³J_{HF}=47.1 Hz, 2H, CH₂N), 4.16 (q, ³J_{HF}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.36 (dt, ³J_{HF}=7.1 Hz, ³J_{FF}=25.4 Hz, 2H, CH₂N), 1.28 (t, ³J_{HF}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 170.5 (C_q), 164.6 (C_q), 136.0 (C_q), 129.5 (C_q), 128.7 (C_q), 128.2 (C_q), 87.3 (CH), 83.2 (d, ¹J_{CF}=170.3 Hz, 1C, CF), 59.1 (CH₂O), 44.9 (d, ²J_{CF}=20.7 Hz, 1C, CH₂N), 14.8 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 87.8; ¹⁹F-NMR (659 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -223.8 (m).

S-21

dichloromethane:EtOH 4:1 R_f=0.37) a yellow oil (36.3 mg, 83 % of 0.13 mmol) was obtained. ¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.87 (br., 1H, NH), 7.40-7.32 (m, 5H, H_{Aa}), 7.30 (d, ³J_{HF}=8.1 Hz, 2H, H_{Aa}), 7.16 (d, ³J_{HF}=8.1 Hz, 2H, H_{Aa}), 4.88 (q, ³J_{HF}=6.5 Hz, 1H, CHOH), 4.67 (s, 1H, CH), 4.25 (d, ³J_{HF}=6.5 Hz, 2H, CH₂N), 4.14 (q, ³J_{HF}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 1.79 (br., 1H, OH), 1.48 (d, ³J_{HF}=6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.28 (t, ³J_{HF}=7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 170.6 (C_q), 164.9 (C_q), 145.0 (C_q), 138.7 (C_q), 136.1 (C_q), 129.5 (CH_{2a}), 128.6 (CH_{2a}), 128.1 (CH_{2a}), 127.3 (CH_{2a}), 125.9 (CH_{2a}), 86.5 (C_q), 59.0 (CH₂O), 48.3 (CHOH), 25.4 (CH₃), 14.7 (CH₃); ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 96.0. HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+H]⁺ 326.1756, found [M+H]⁺ 326.1743.

2.9.1.8. ethyl (Z)-3-(ethylamino)-3-phenylacrylate (**8h**)

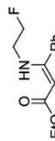
8h was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethylacetate, 1:1 R_f=0.29) a yellow oil (25.3 mg, 87 % of 0.13 mmol) was obtained.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 8.48 (br., 1H, NH), 7.31-7.41 (m, 5H, H_{Aa}), 4.56 (s, 1H, CH), 4.15 (q, ³J_{HF}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.08 (m, 2H, CH₂N), 1.28 (t, ³J_{HF}=7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.11 (t, ³J_{HF}=7.2 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 170.5 (C_q), 164.9 (C_q), 136.4 (C_q), 129.1 (C_q), 128.3 (C_q), 127.4 (C_q), 85.0 (CH), 58.6 (CH₂O), 39.4 (CH₂N), 16.4 (CH₃), 14.8 (CH₃); ¹⁵N-NMR (51 MHz, CDCl₃, 303 K, δ [ppm]): 101.7. HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+Na]⁺ 242.1157, found [M+Na]⁺ 242.1169.

2.9.1.9. ethyl (Z)-3-(2-fluoroethylamino)-3-phenylacrylate (**8l**)

8l was synthesized according to general procedure 2.9. After purification by column chromatography (silica, cyclohexane-ethylacetate, 1:1 R_f=0.29) a colourless oil (25.9 mg, 82 % of 0.13 mmol) was obtained.



¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 8.70 (br., 1H, NH), 7.32-7.44 (m, 5H, H_{Aa}), 4.68 (s, 1H, CH), 4.38 (dq, ³J_{HF}=5.1 Hz, ³J_{HF}=47.1 Hz, 2H, CH₂N), 4.16 (q, ³J_{HF}=7.1 Hz, 2H, CH₂O), 3.36 (dt, ³J_{HF}=7.1 Hz, ³J_{FF}=25.4 Hz, 2H, CH₂N), 1.28 (t, ³J_{HF}=7.1 Hz, 3H, CH₃), ¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 170.5 (C_q), 164.6 (C_q), 136.0 (C_q), 129.5 (C_q), 128.7 (C_q), 128.2 (C_q), 87.3 (CH), 83.2 (d, ¹J_{CF}=170.3 Hz, 1C, CF), 59.1 (CH₂O), 44.9 (d, ²J_{CF}=20.7 Hz, 1C, CH₂N), 14.8 (CH₃); ¹⁵N-NMR (71 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): 87.8; ¹⁹F-NMR (659 MHz, CDCl₃, 298 K, δ [ppm]): -223.8 (m). HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M+Na]⁺ 260.1063, found [M+Na]⁺ 260.1017.

S-20

HRMS (ESI⁺) [m/z]: calculated [M⁺Na]⁺ 260.1063, found [M⁺Na]⁺ 260.1017.

3. References

- (1) Nicasio, J. A.; Steinberg, S.; Inøe, B.; Alcarazo, M. Tuning the Lewis Acidity of Boranes in Frustrated Lewis Pair Chemistry : Implications for the Hydrogenation of Electron-Poor Alkenes. 2013, 11016–11020. <https://doi.org/10.1002/chem.2013011158>.
- (2) Ito, M.; Itazaki, M.; Nakazawa, H. Selective Double Hydroboration and Dihydroborylsilylation of Organonitriles by an Iron – Indium Cooperative Catalytic System. 2017, 13709–13714. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01369>.
- (3) Gandhamsetty, N.; Jeong, J.; Park, J.; Chang, S. Boron-Catalyzed Silylative Reduction of Nitriles in Accessing Primary Amines and Imines. *J. Org. Chem.* 2015, 80 (14), 7281–7287. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00941>.
- (4) Li, C.; Song, S.; Li, Y.; Xu, C.; Luo, Q.; Guo, Y.; Wang, X. Selective Hydroboration of Unsaturated Bonds by an Easily Accessible Heterotopic Cobalt Catalyst. *Nat. Commun.* 2021, 12 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24117-5>.
- (5) Neumann, J.; Bornschein, C.; Jiao, H.; Junge, K.; Beller, M. Hydrogenation of Aliphatic and Aromatic Nitriles Using a Defined Ruthenium PNP Pincer Catalyst. *European J. Org. Chem.* 2015, 2015 (27), 5944–5948. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501007>.
- (6) Bornschein, C.; Werkmeister, S.; Wendt, B.; Jiao, H.; Alberico, E.; Baumann, W.; Junge, H.; Junge, K.; Beller, M. Mild and Selective Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic (D)Nitriles with a Well-Defined Iron Pincer Complex. *Nat. Commun.* 2014, 5 (May). <https://doi.org/10.1038/ncomms5111>.
- (7) Gobec, M.; Anderlüh, M. New Quinoline O-GlcNAc Transferase Inhibitors Based on Fragment Growth. 2021, 9 (April), 1–8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.666122>.
- (8) Eisenberger, P.; Bailey, A. M.; Crudden, C. M. Taking the F out of FLP: Simple Lewis Acid-Base Pairs for Mild Reductions with Neutral Boranes via Borenum Ion Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (42), 17384–17387. <https://doi.org/10.1021/ja307374j>.
- (9) Wu, X.; Li, Y.; Wang, C.; Zhou, L.; Lu, X.; Sun, J. Chiral Lewis Base Catalyzed Highly Enantioselective Reduction of N-Alkyl. 2011, 2846–2848. <https://doi.org/10.1002/chem.201003105>.
- (10) Zhang, X. Y.; Yang, Z. W.; Chen, Z.; Wang, J.; Yang, D. L.; Shen, Z.; Hu, L. L.; Xie, J. W.; Zhang, J.; Cui, H. L. Tandem Copper-Catalyzed Propargylation/Alkyne Azacyclization/Isomerization Reaction under Microwave Irradiation: Synthesis of Fully

S-22

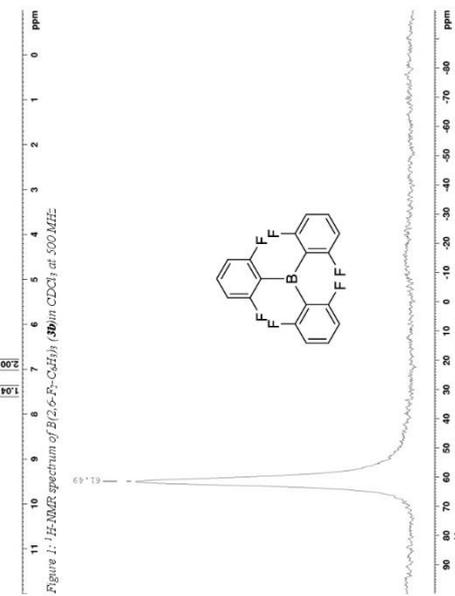
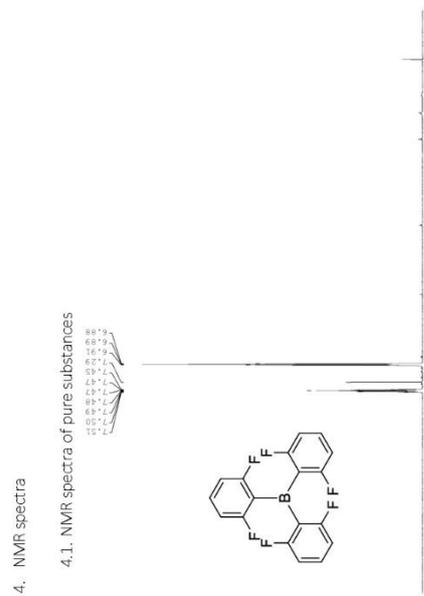
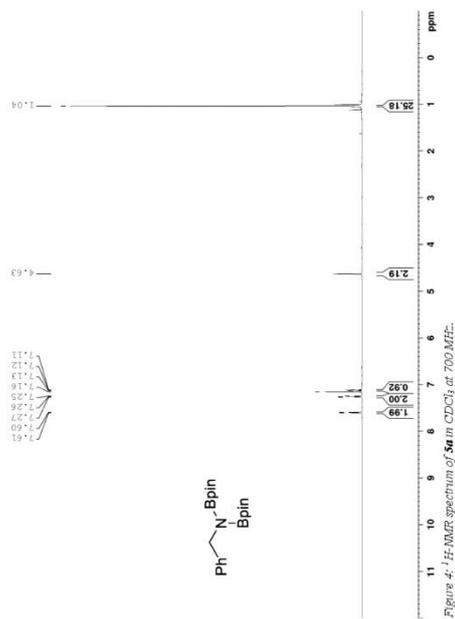
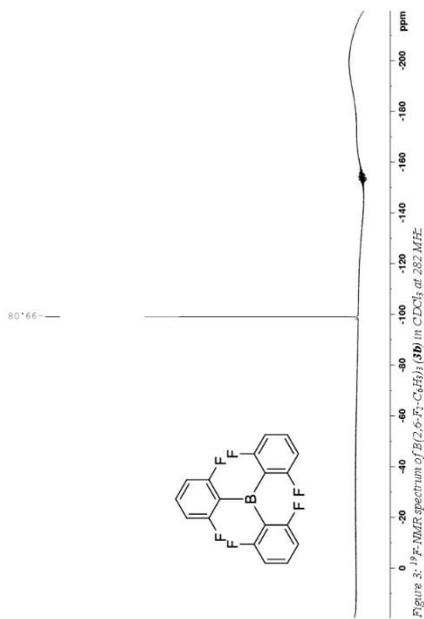
Substituted Pyrroles. *J. Org. Chem.* 2016, 81 (5), 1778–1785. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02429>.

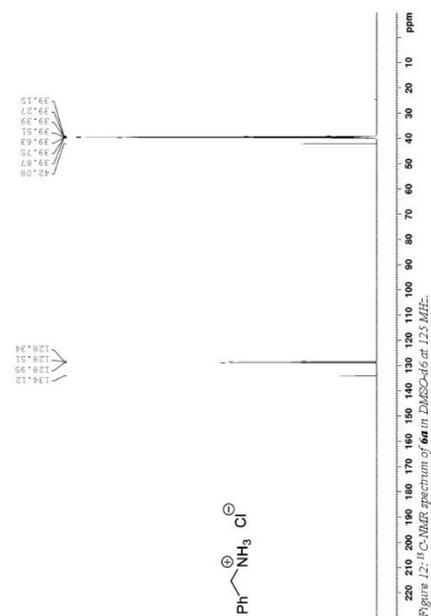
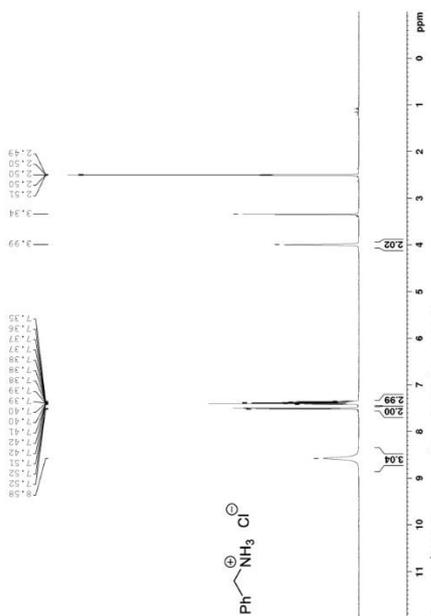
- (11) Solé, C.; Fernández, E. Alkoxide Activation of Aminoboranes towards Selective Amination. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, 52 (43), 11351–11355. <https://doi.org/10.1002/anie.201305098>.

S-23

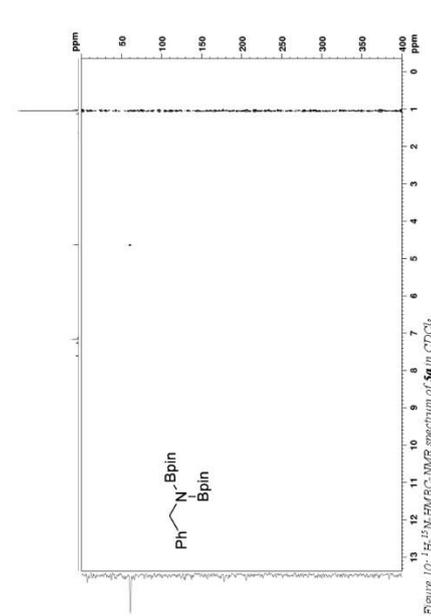
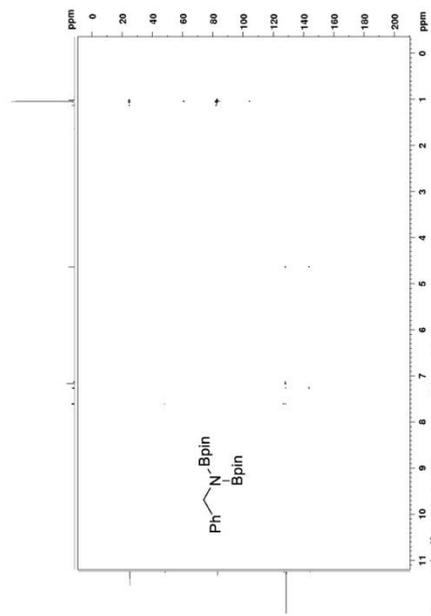
4. NMR spectra

4.1. NMR spectra of pure substances

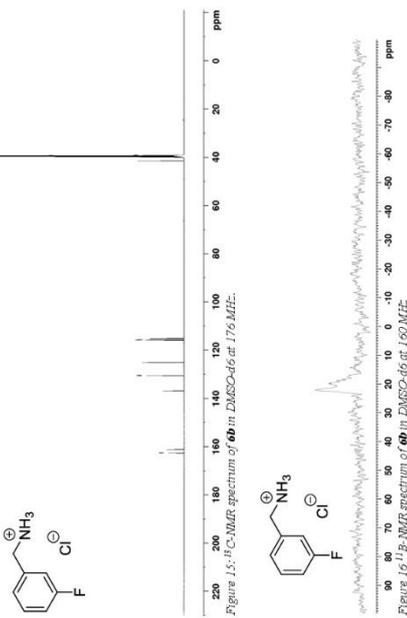
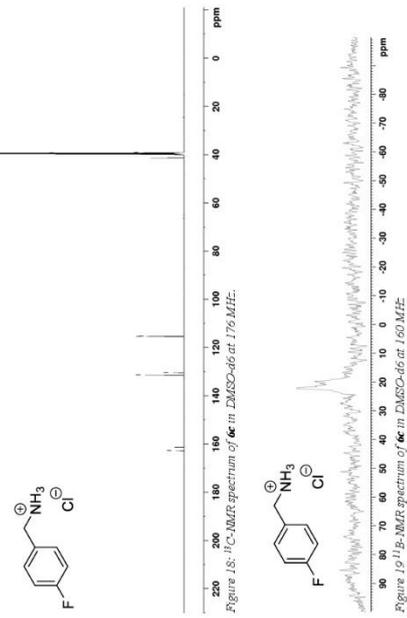
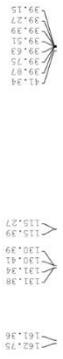
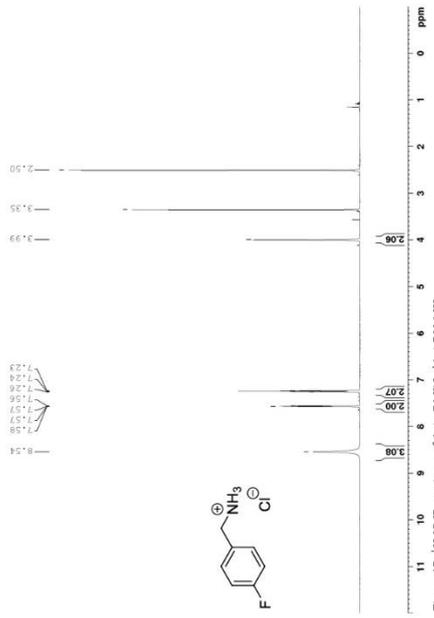




S-29

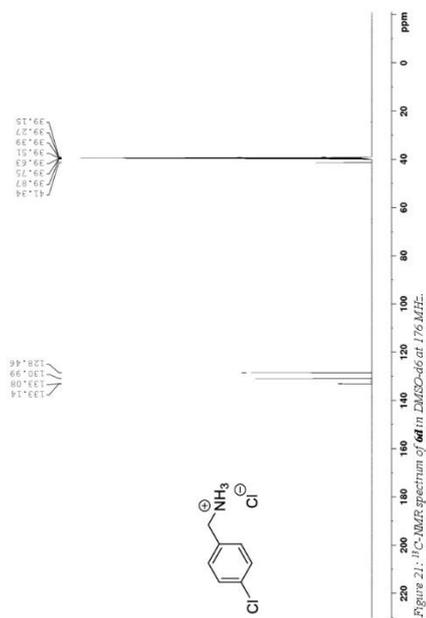
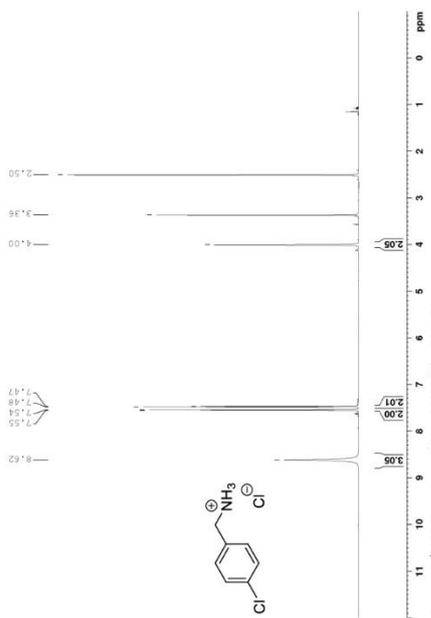
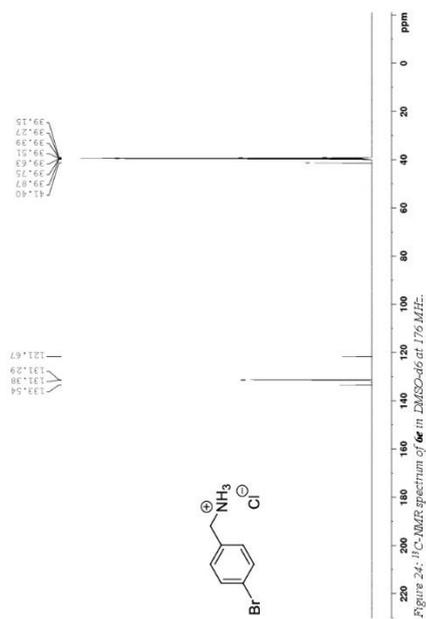
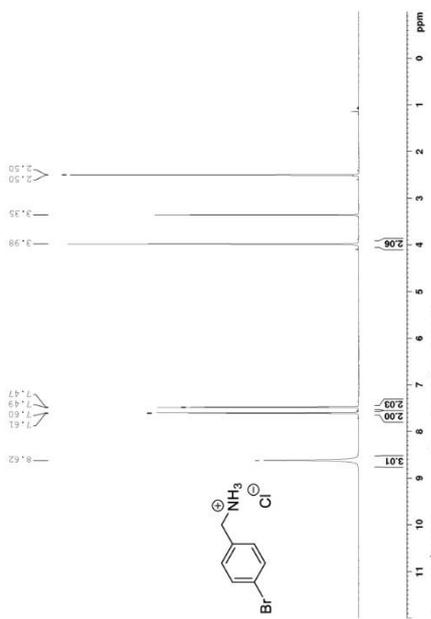


S-28



S-31

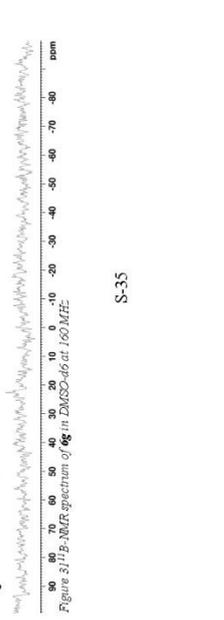
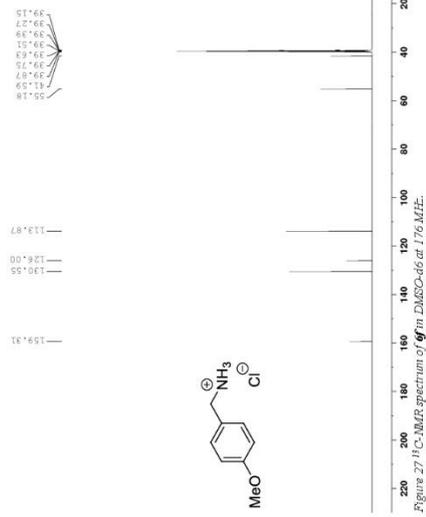
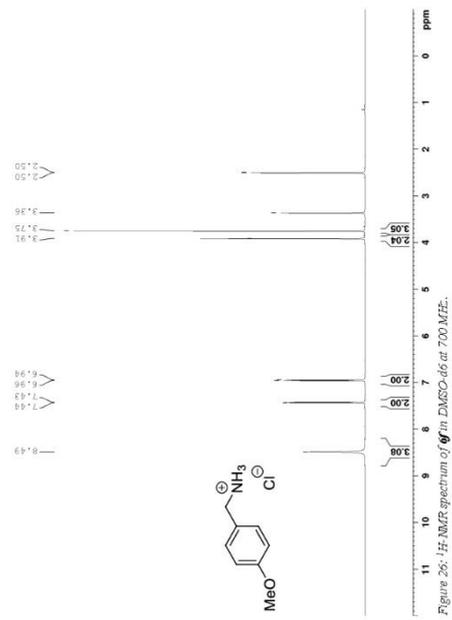
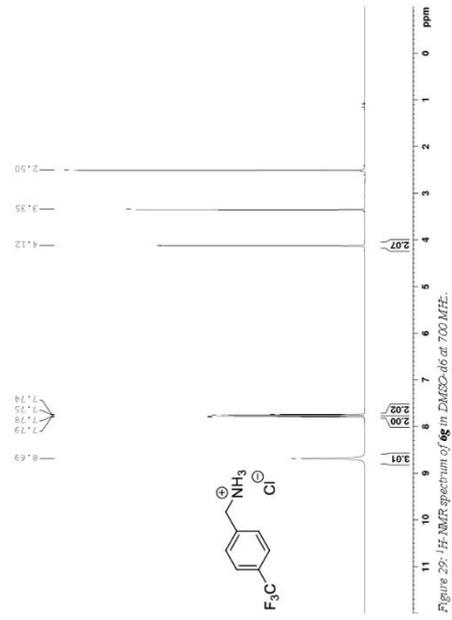
S-30



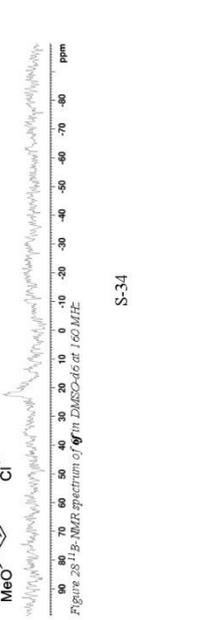
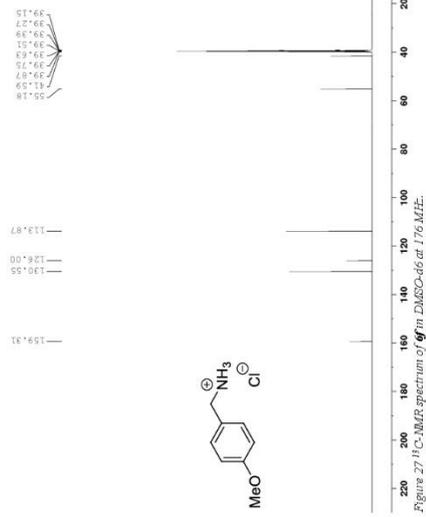
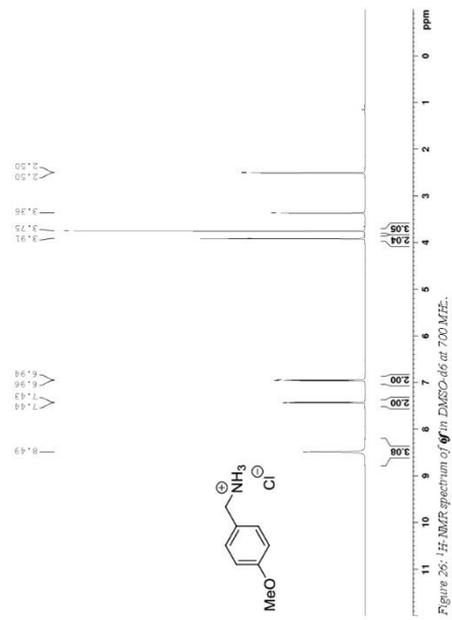
S-33



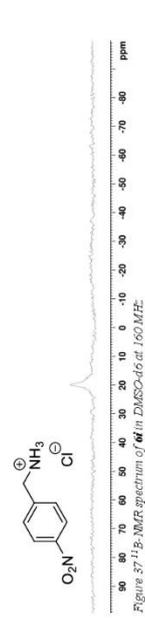
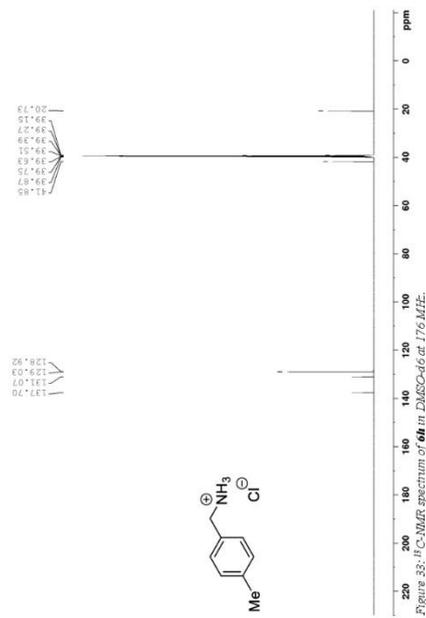
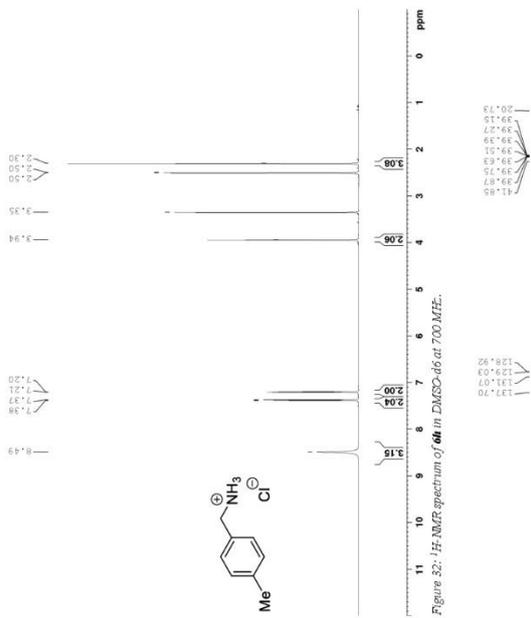
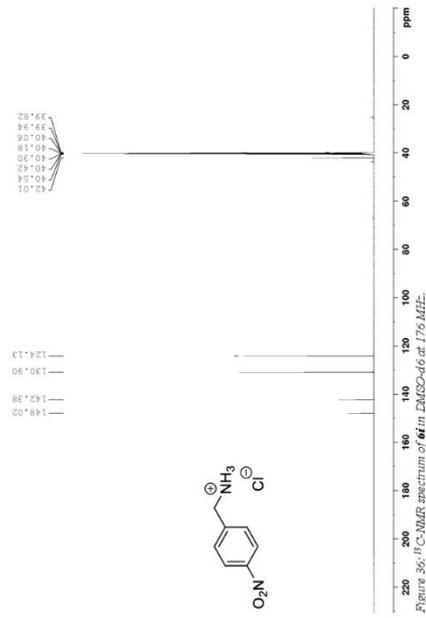
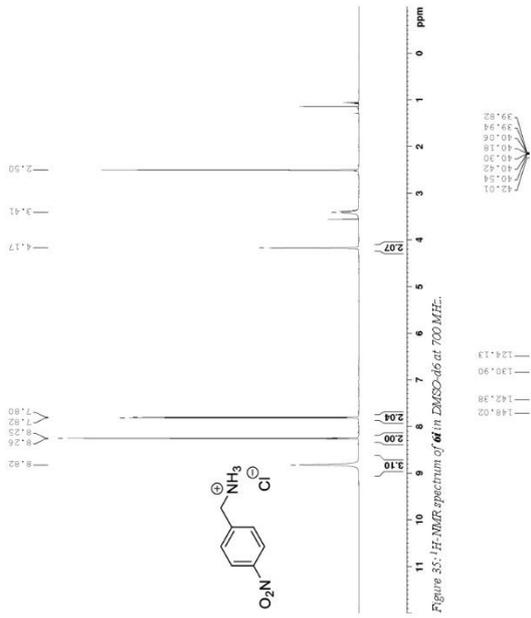
S-32



S-35



S-34



S-37



S-36

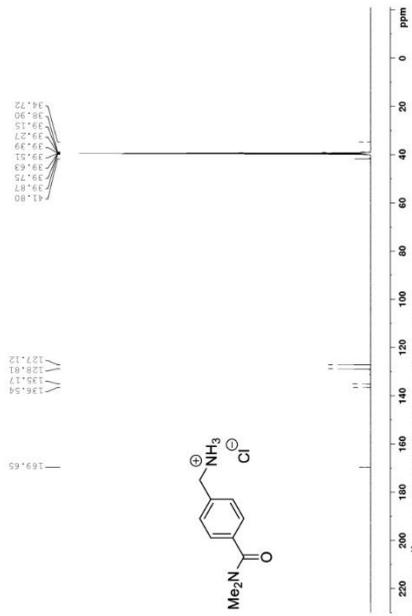
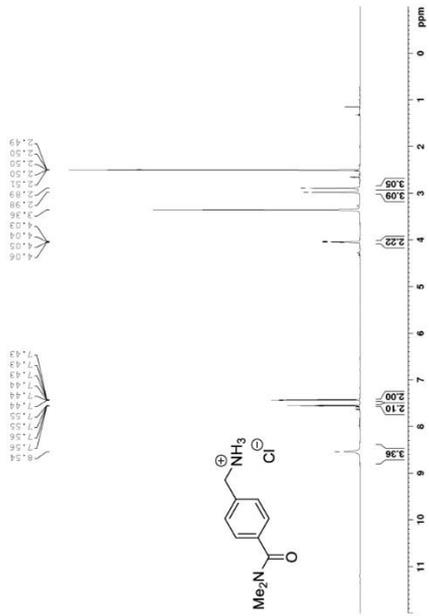


Figure 43: ¹H-NMR spectrum of **6k** in DMSO-d₆ at 160 MHz.

S-39

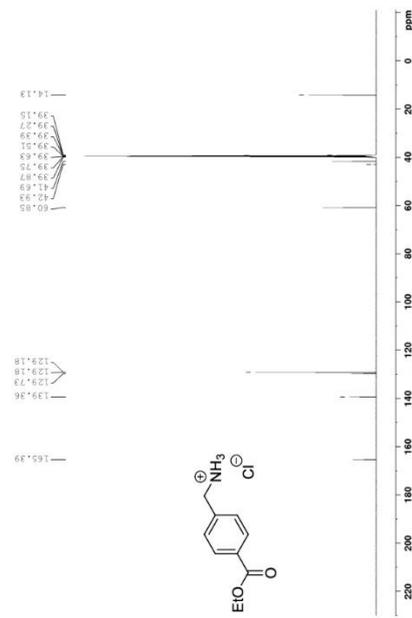
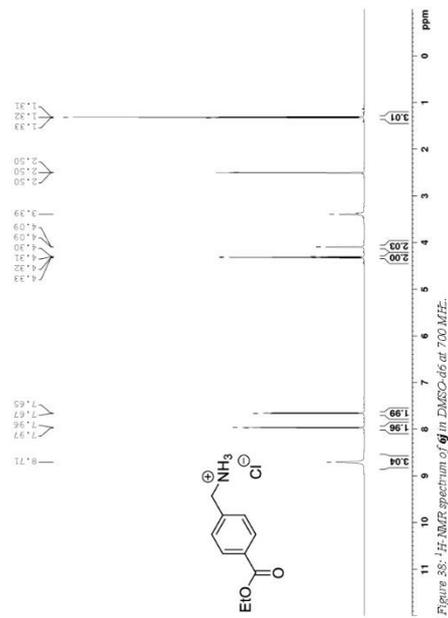


Figure 40: ¹H-NMR spectrum of **6j** in DMSO-d₆ at 160 MHz.

S-38

3. Publikationen

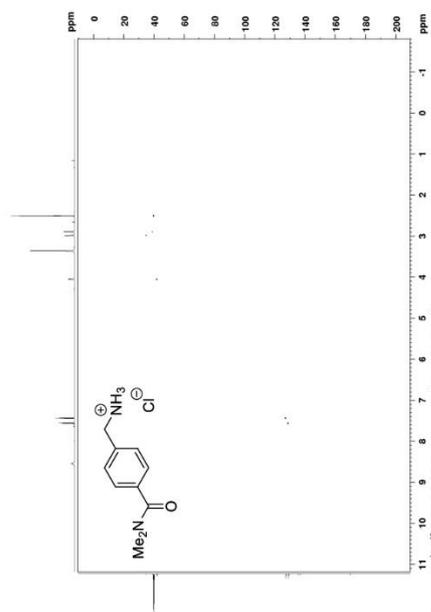


Figure 46: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **6k** in $\text{DMSO-}d_6$.

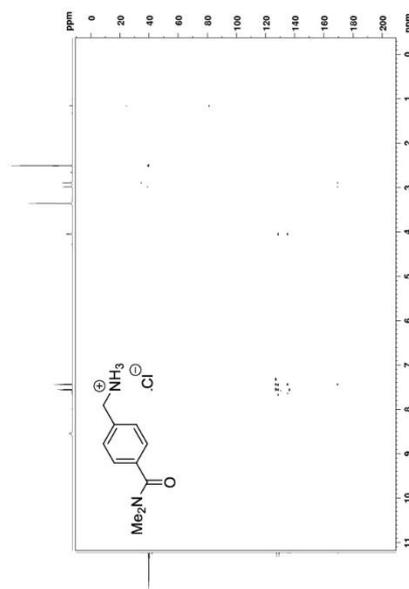


Figure 47: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of **6k** in $\text{DMSO-}d_6$.

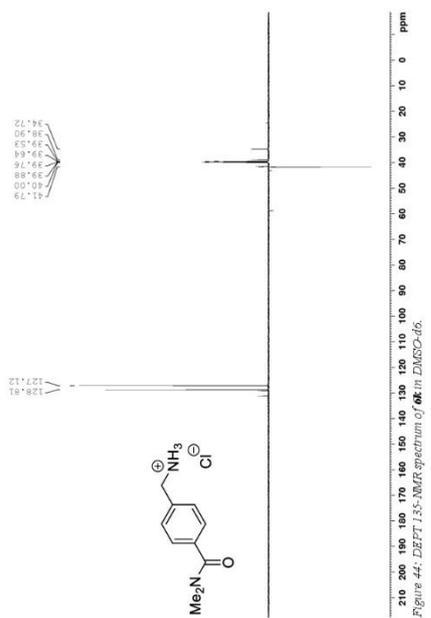


Figure 44: DEPT 135-NMR spectrum of **6k** in $\text{DMSO-}d_6$.

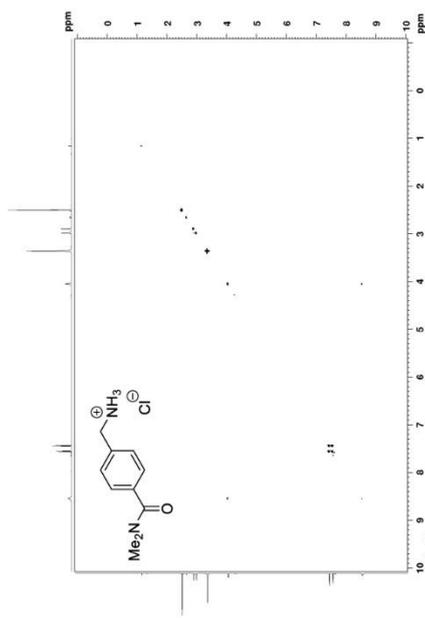
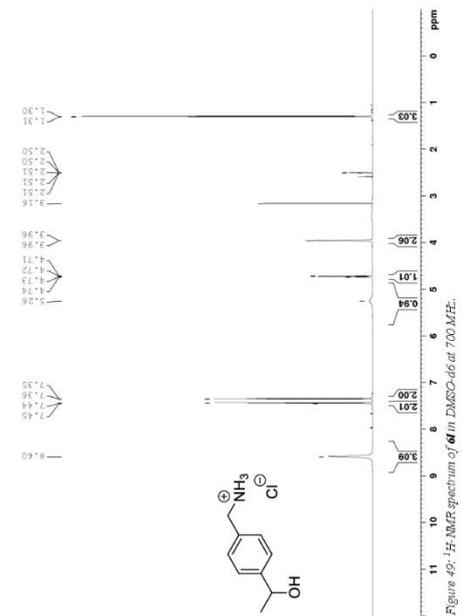
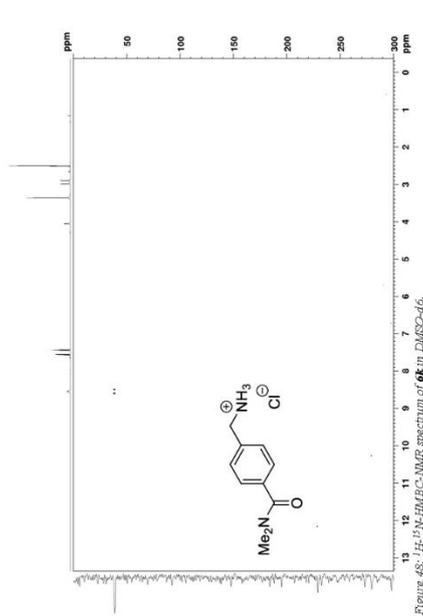
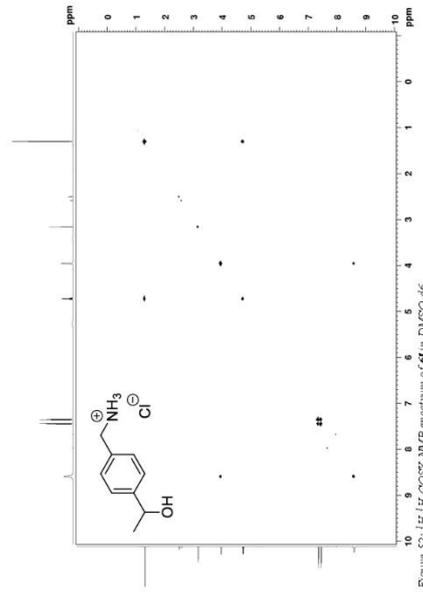
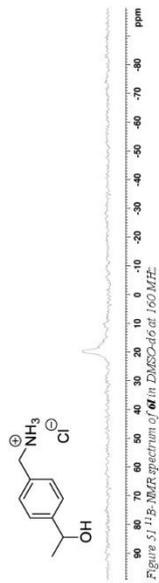
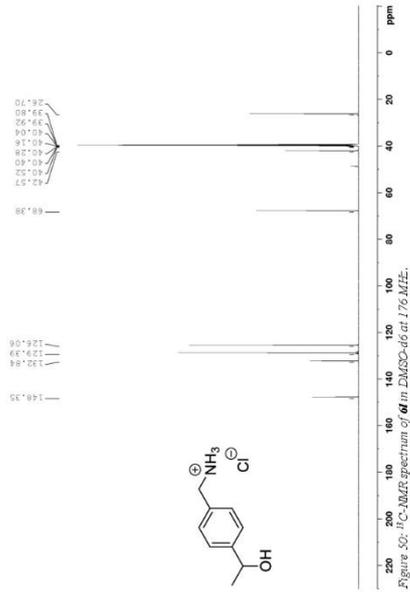
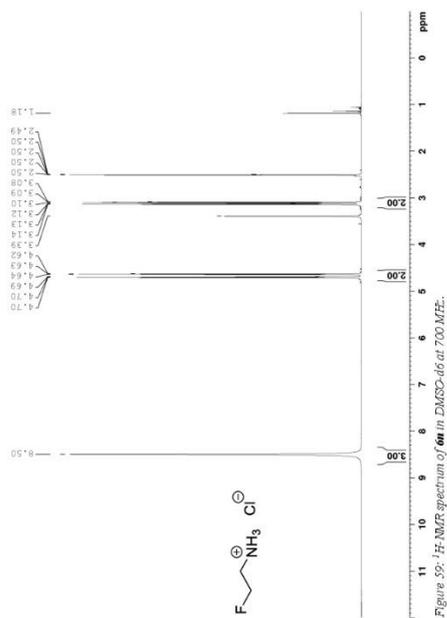
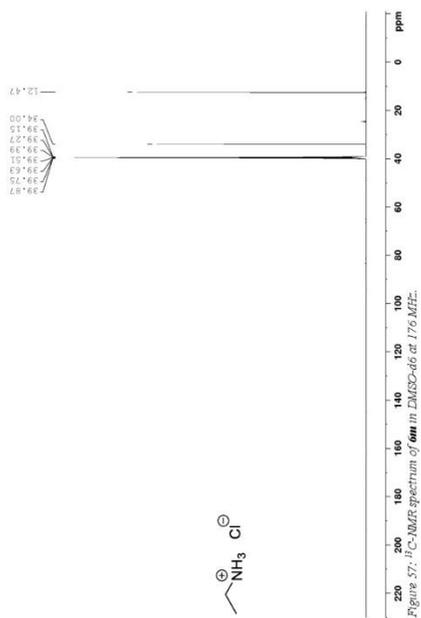
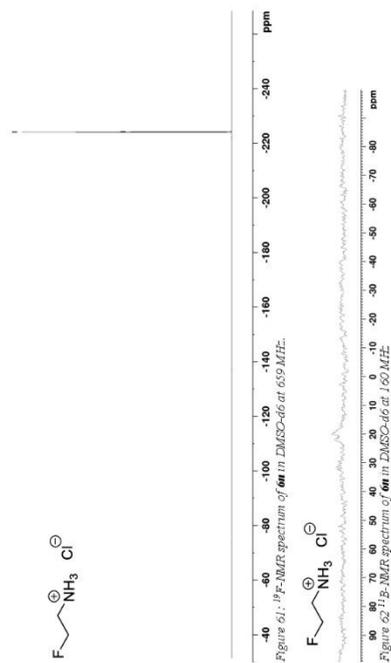
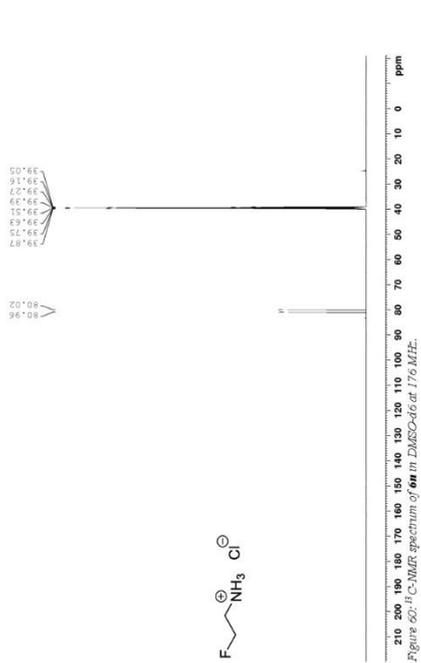


Figure 45: ^1H - ^{13}C -COSY-NMR spectrum of **6k** in $\text{DMSO-}d_6$.



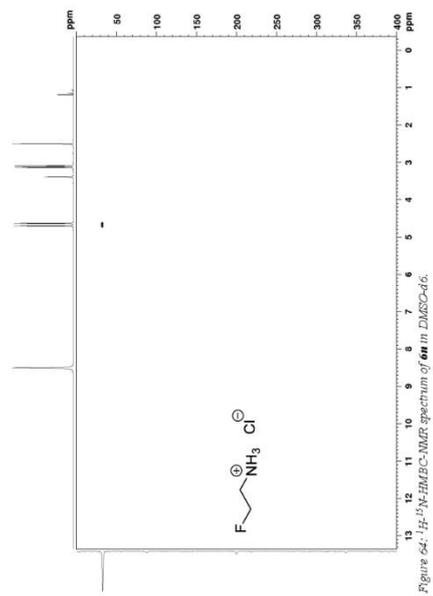
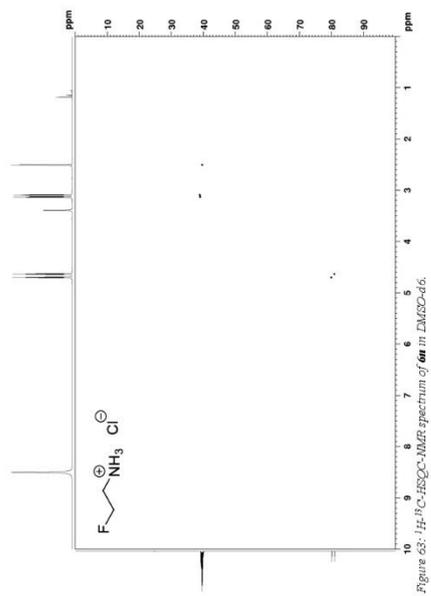
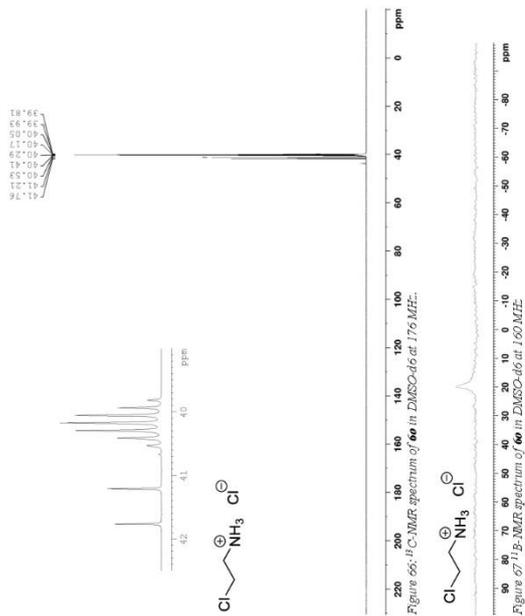
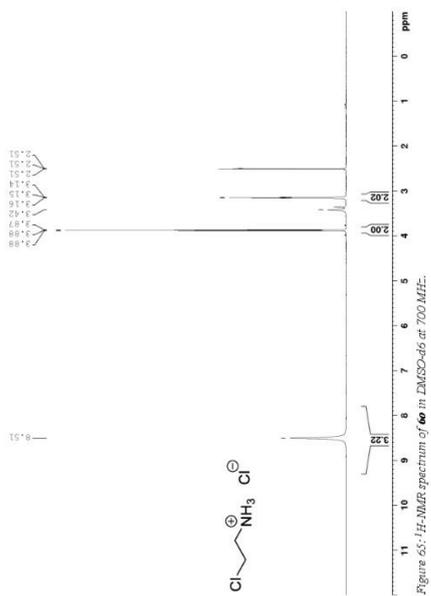
S-43

S-42



S-46

S-47



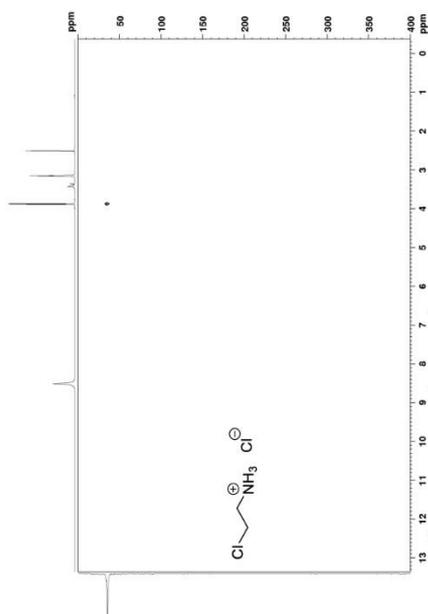


Figure 70: ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR spectrum of **6a** in DMSO-d_6 .

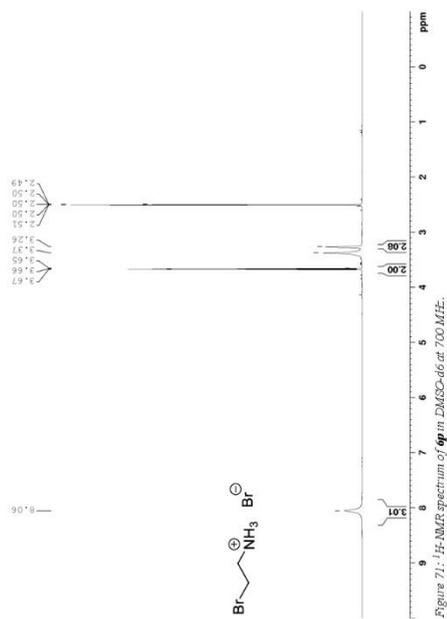


Figure 71: ^1H -NMR spectrum of **6b** in DMSO-d_6 at 700 MHz.

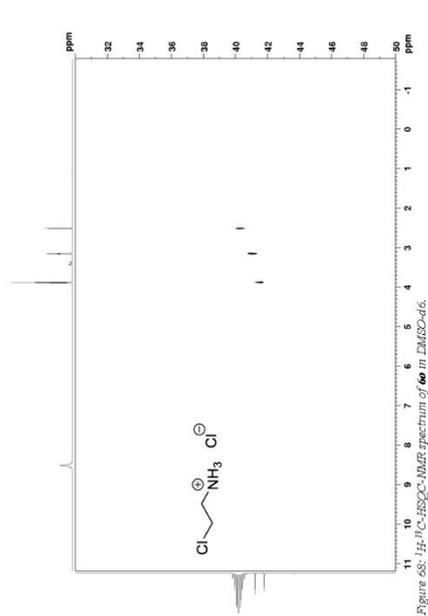


Figure 68: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **6a** in DMSO-d_6 .

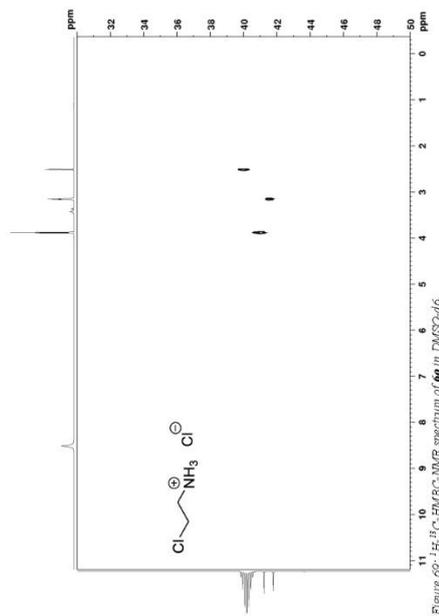


Figure 69: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of **6a** in DMSO-d_6 .

S-51

S-50

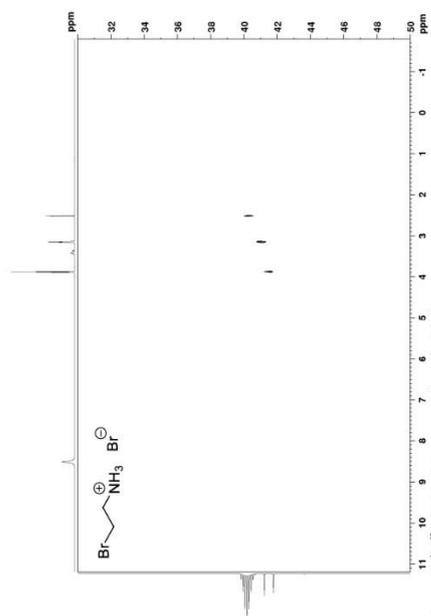


Figure 75: ^1H - ^1H -HSQC-NMR spectrum of $\text{[Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}^+\text{Br}^-$ in $\text{DMSO-}d_6$.

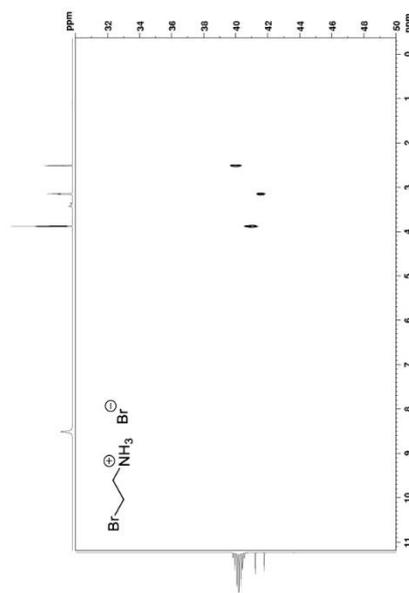


Figure 76: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of $\text{[Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}^+\text{Br}^-$ in $\text{DMSO-}d_6$.

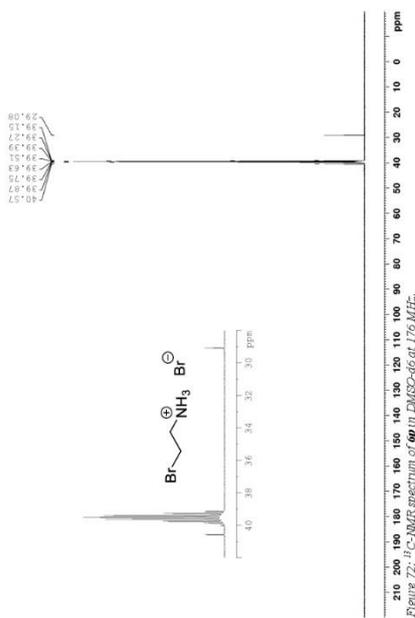


Figure 72: ^{13}C -NMR spectrum of $\text{[Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}^+\text{Br}^-$ in $\text{DMSO-}d_6$ at 176 MHz.



Figure 73: ^{13}C -NMR spectrum of $\text{[Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}^+\text{Br}^-$ in $\text{DMSO-}d_6$ at 100 MHz.

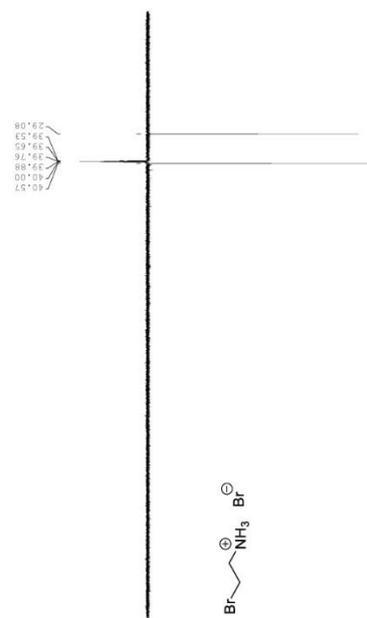
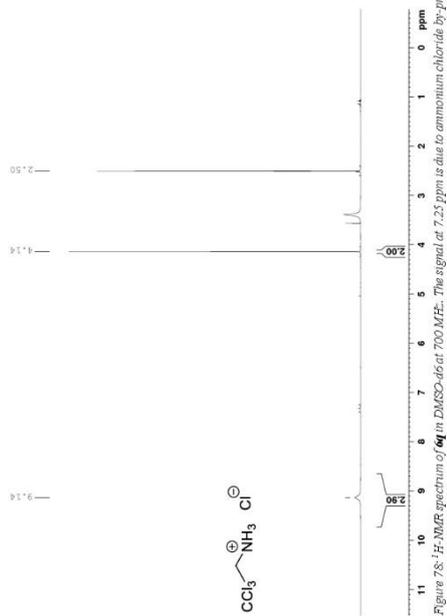
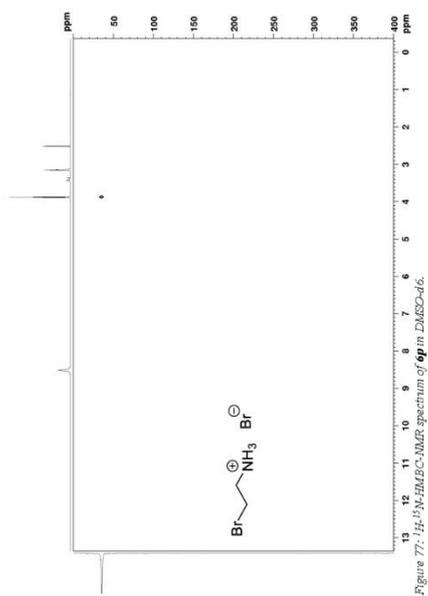
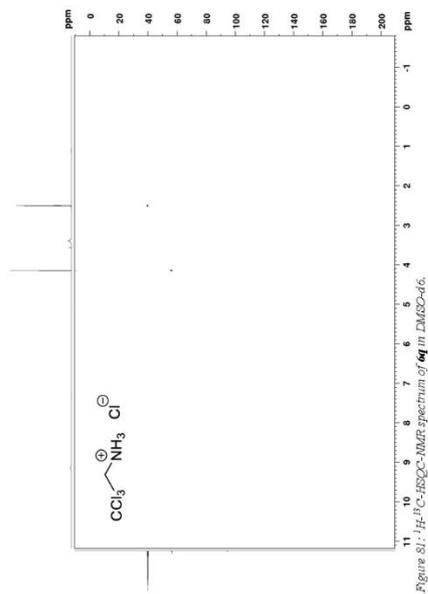
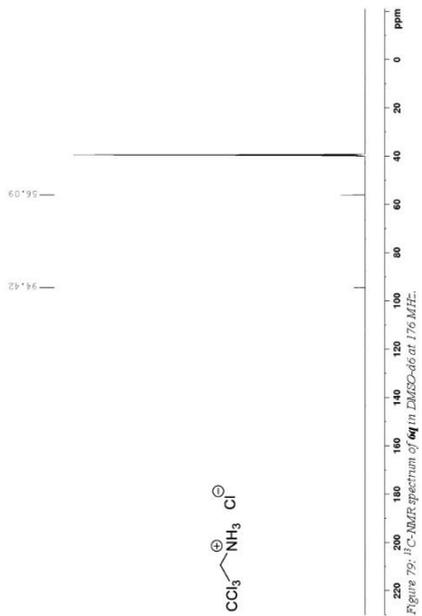
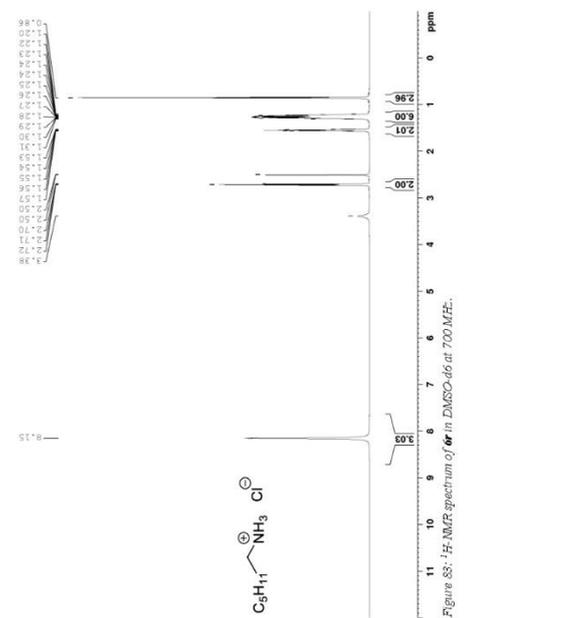
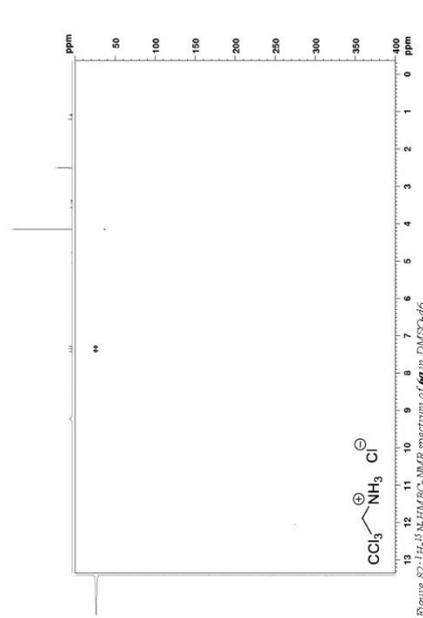
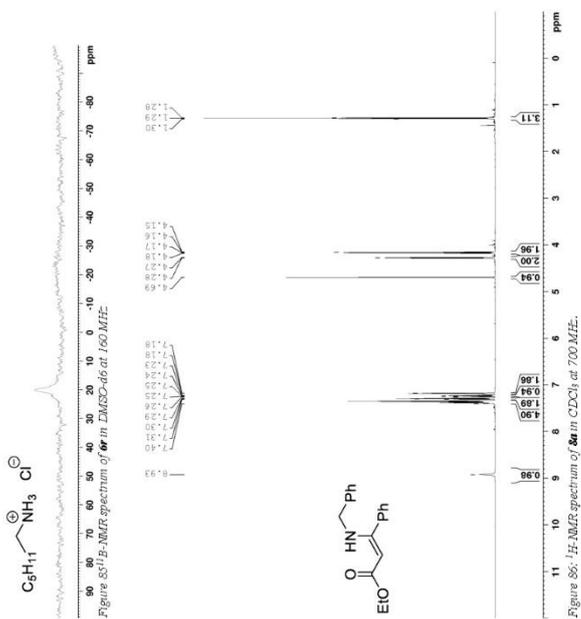
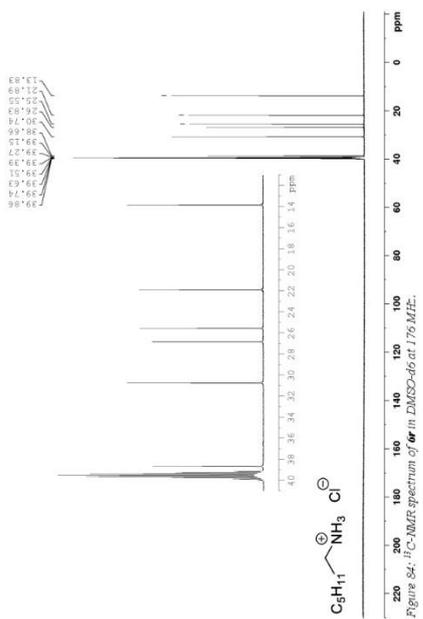


Figure 74: DEPT135-NMR spectrum of $\text{[Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3\text{]}^+\text{Br}^-$ in $\text{DMSO-}d_6$.



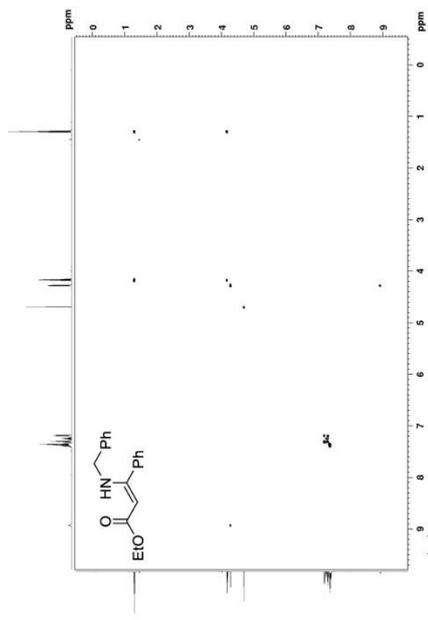
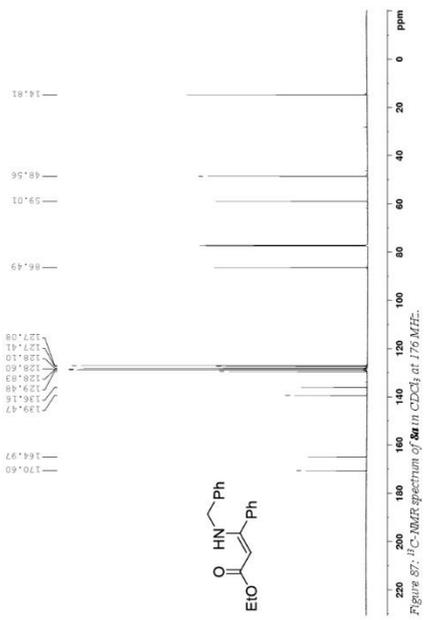
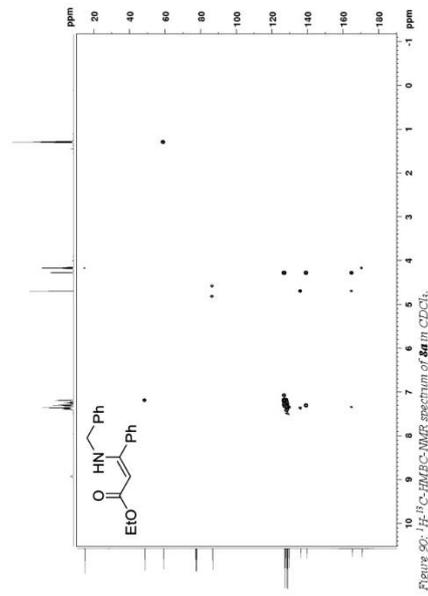
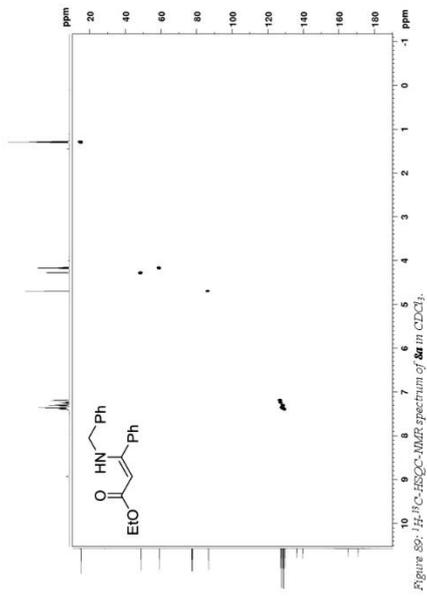
S-54

S-55



S-57

S-56



S-59

S-58

3. Publikationen

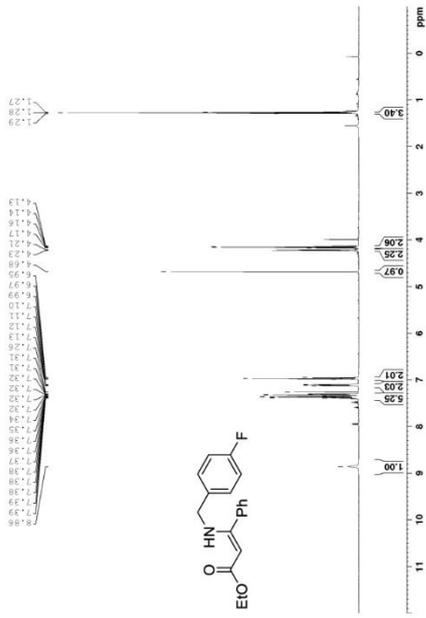


Figure 93: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **80** in CDCl_3 at 500 MHz.

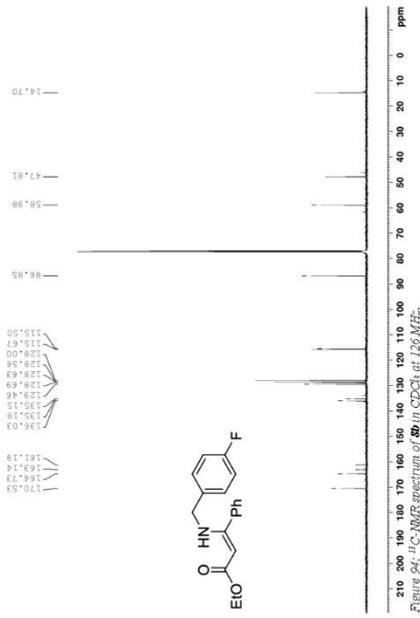


Figure 94: $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of **80** in CDCl_3 at 125 MHz.

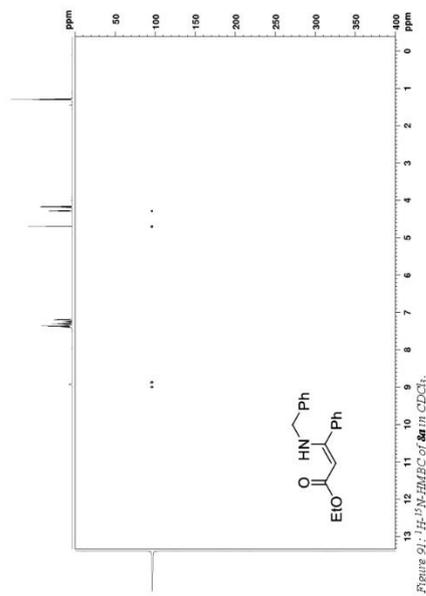


Figure 91: $^1\text{H-}^{15}\text{N-HMBC}$ of **80** in CDCl_3 .

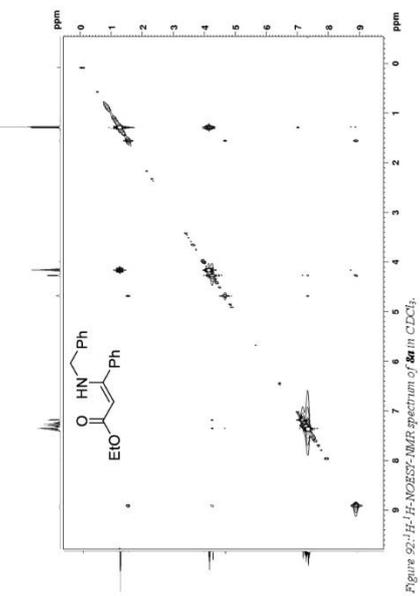
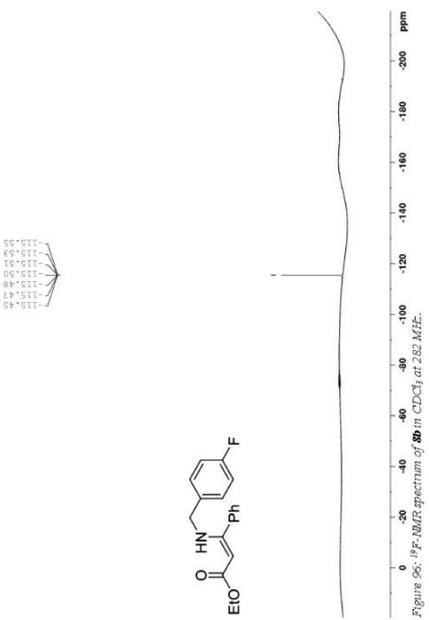
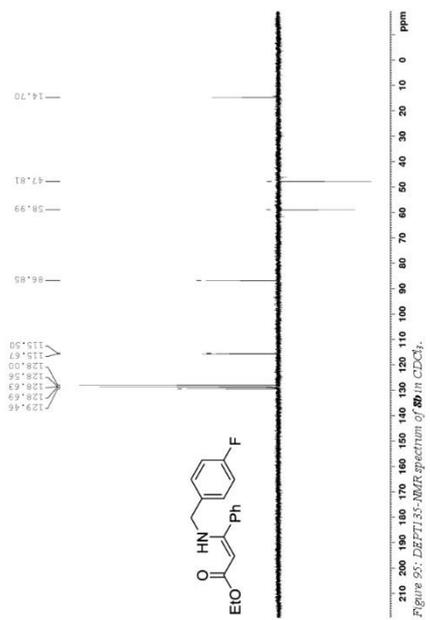
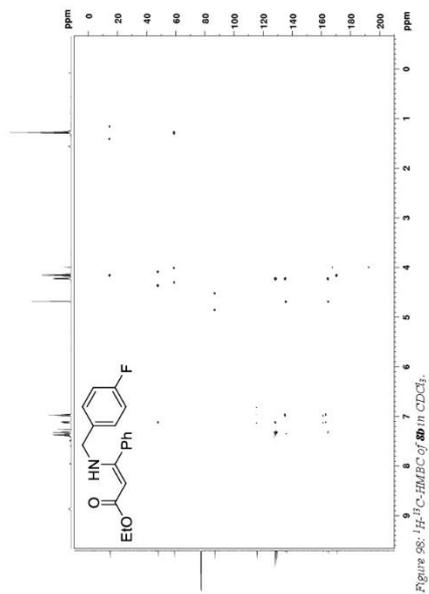
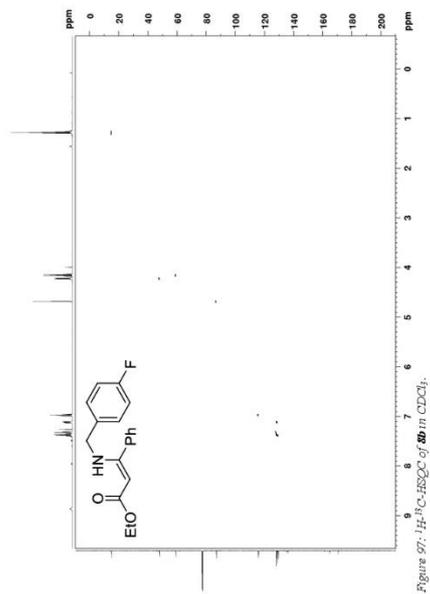


Figure 92: $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY-NMR}$ spectrum of **80** in CDCl_3 .

S-61

S-60



S-63

S-62

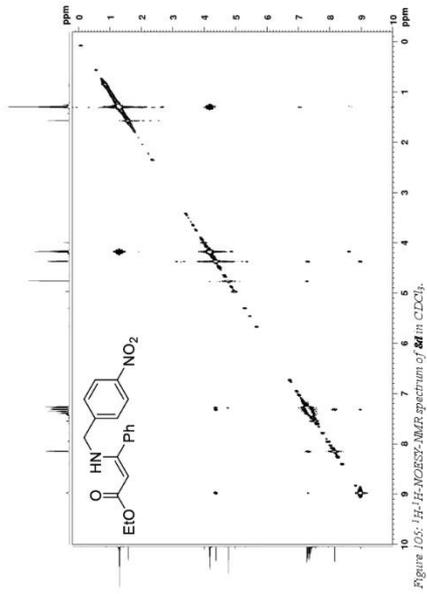


Figure 105: ^1H - ^1H -NOESY-NMR spectrum of **6d** in CDCl_3 .

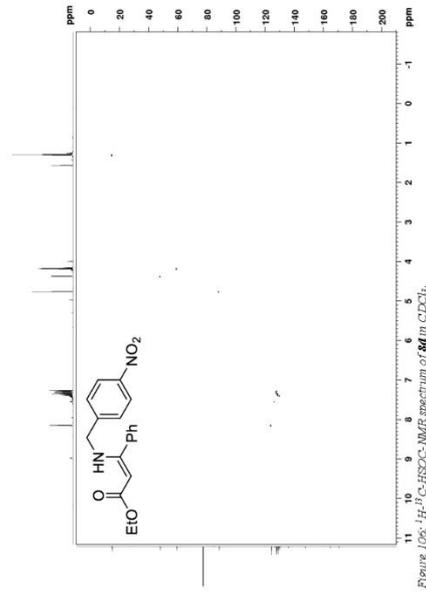


Figure 106: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **6d** in CDCl_3 .

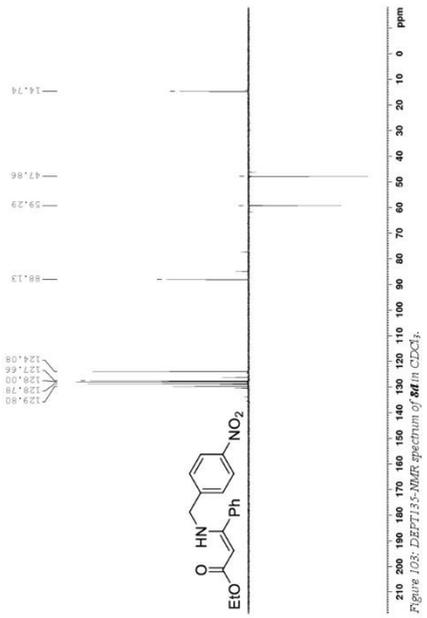


Figure 108: ^{13}C -NMR spectrum of **6d** in CDCl_3 .

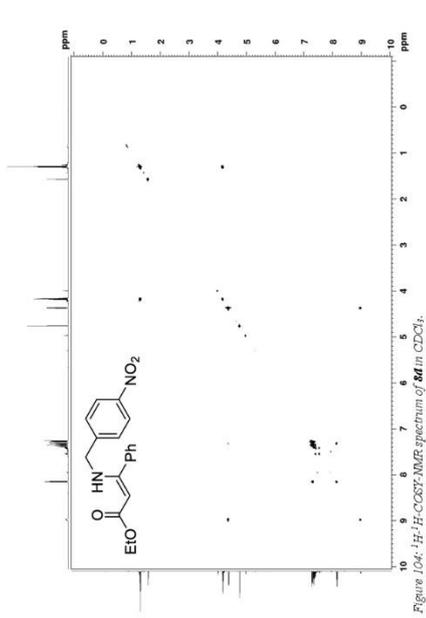
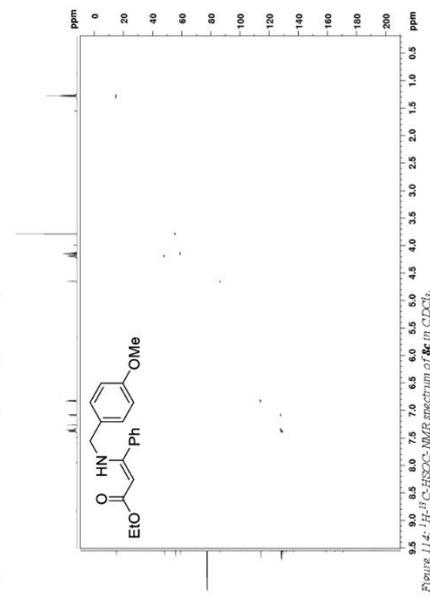
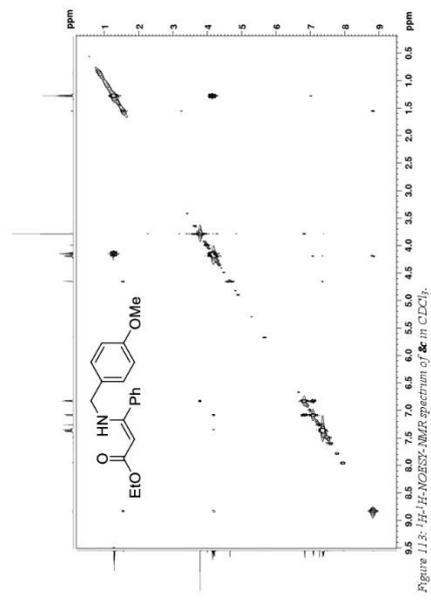
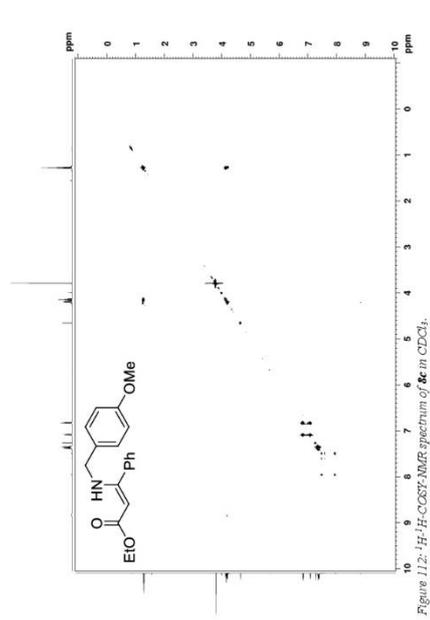
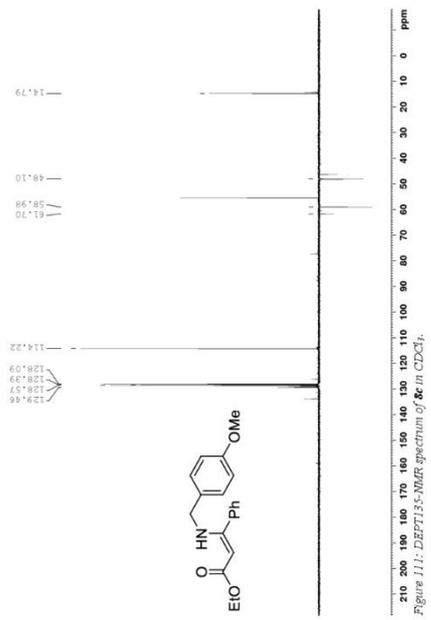


Figure 104: ^1H - ^1H -COSY-NMR spectrum of **6d** in CDCl_3 .

S-67

S-66



S-70

S-71

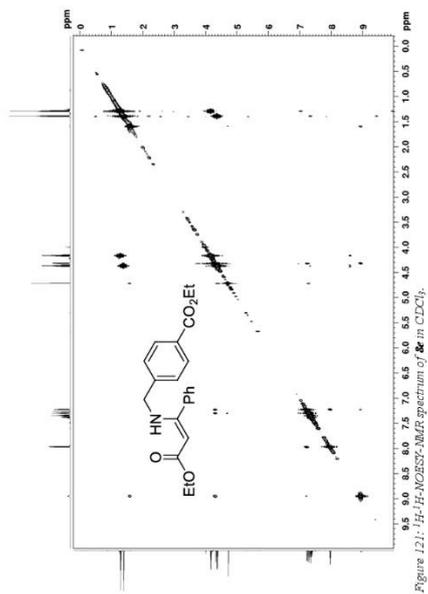


Figure 121: ^1H - ^1H -NOESY-NMR spectrum of **8r** in CDCl_3 .

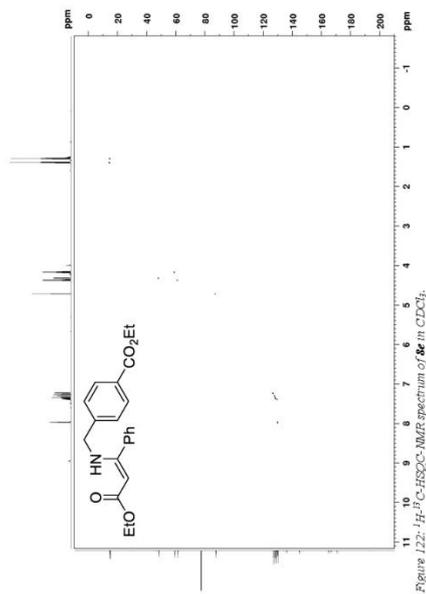


Figure 122: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **8r** in CDCl_3 .

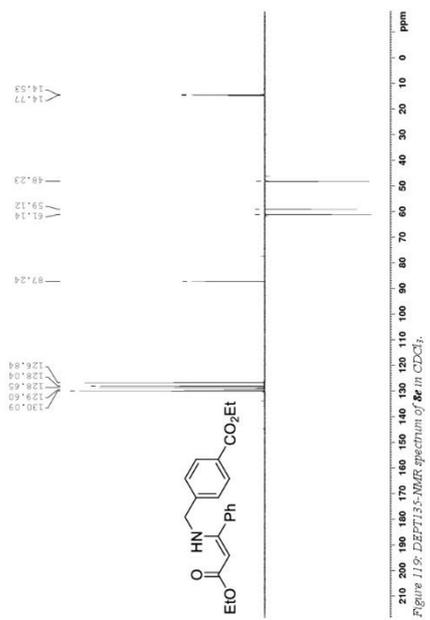


Figure 119: ^{13}C -NMR spectrum of **8r** in CDCl_3 .

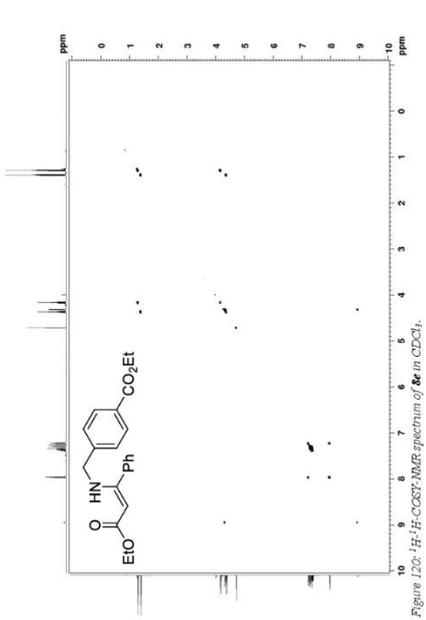


Figure 120: ^1H - ^1H -COSY-NMR spectrum of **8r** in CDCl_3 .

S-75

S-74

3. Publikationen

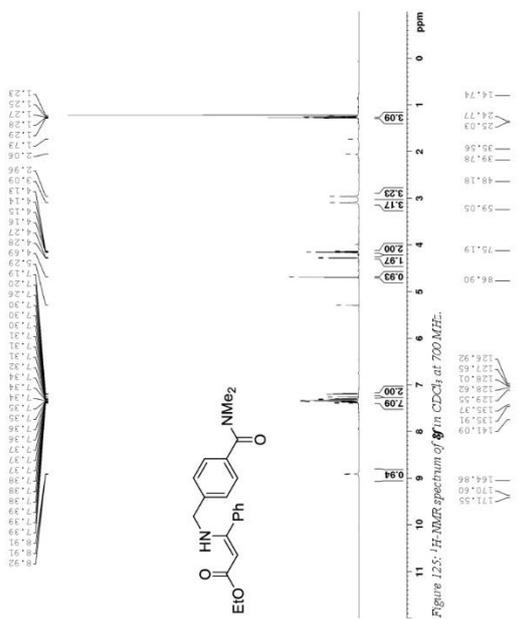


Figure 125: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **8** in CDCl_3 at 700 MHz.

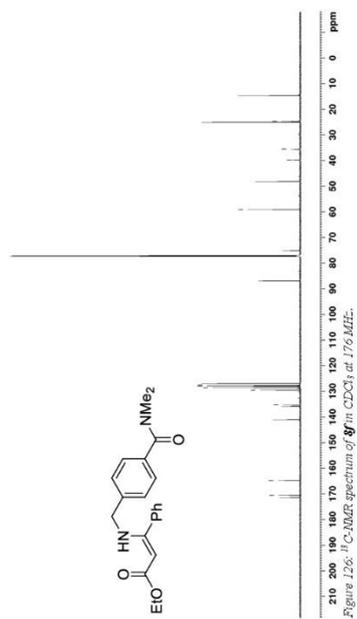


Figure 126: $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of **8** in CDCl_3 at 176 MHz.

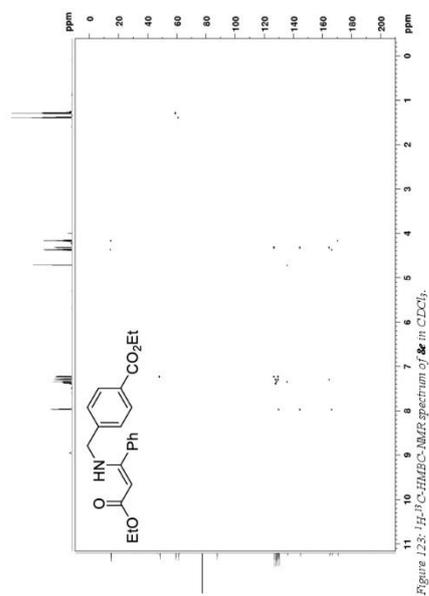


Figure 123: $^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **8** in CDCl_3 .

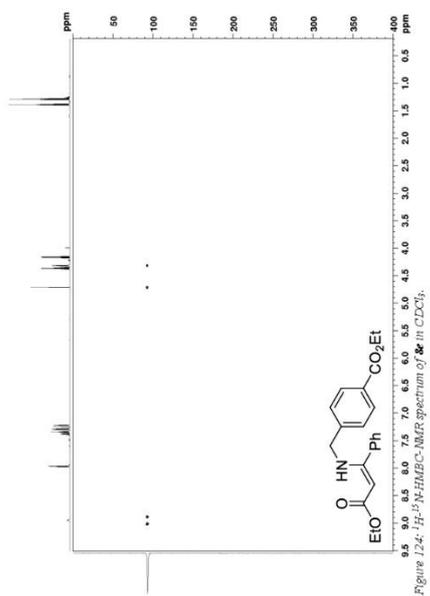
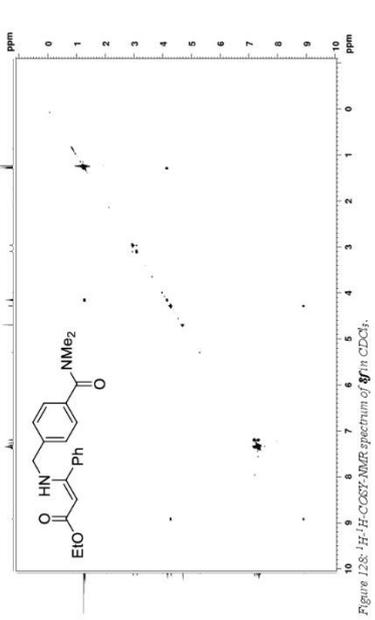
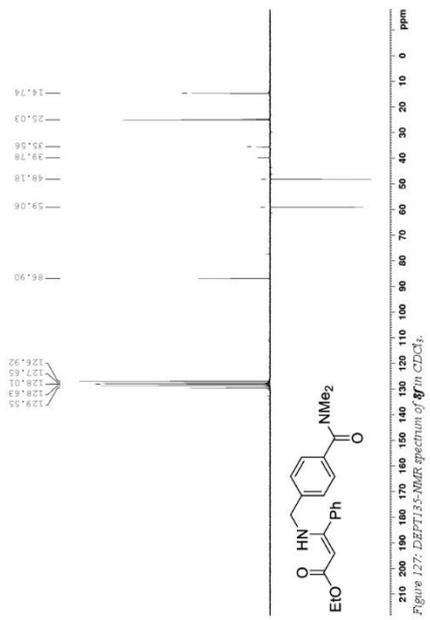
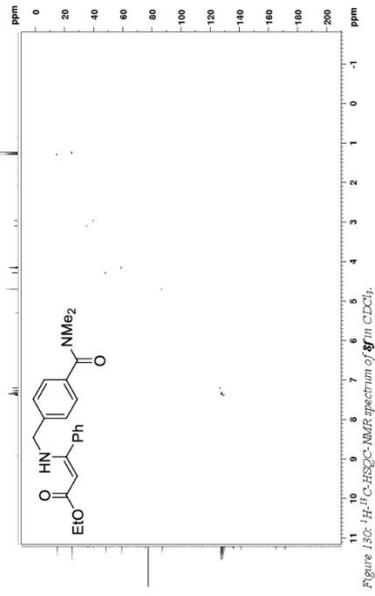
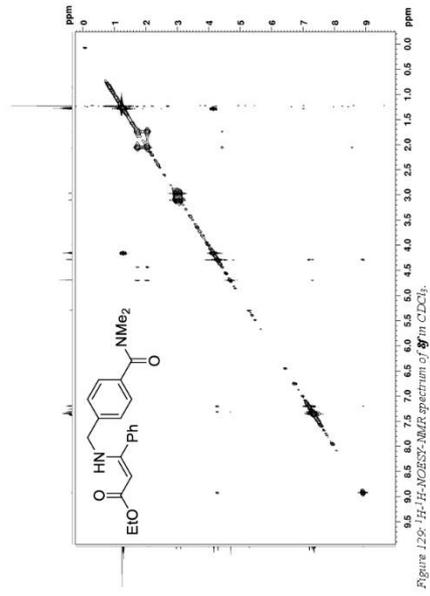


Figure 124: $^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **8** in CDCl_3 .

S-77

S-76



S-79

S-78

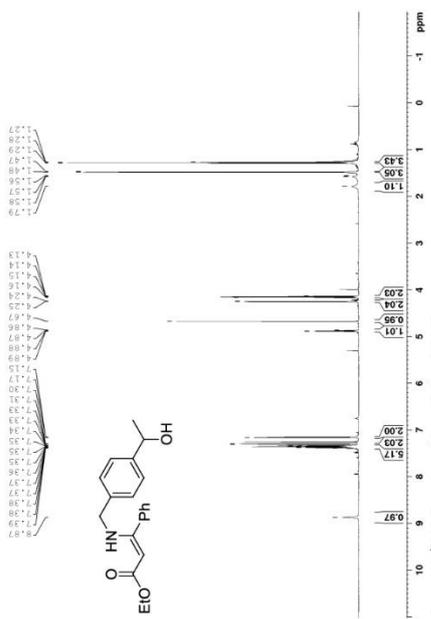


Figure 133: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **133** in CDCl_3 at 700 MHz.

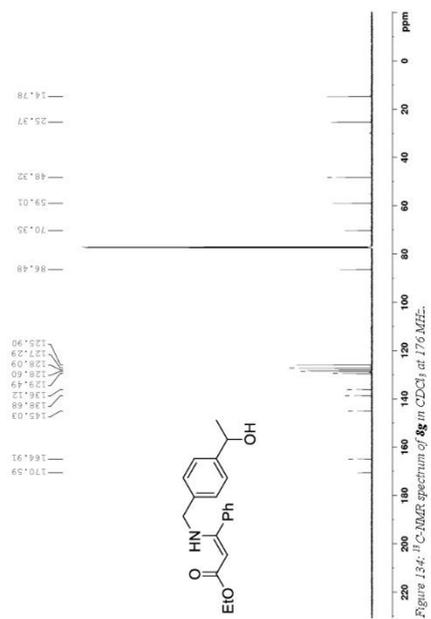


Figure 134: $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of **134** in CDCl_3 at 176 MHz.

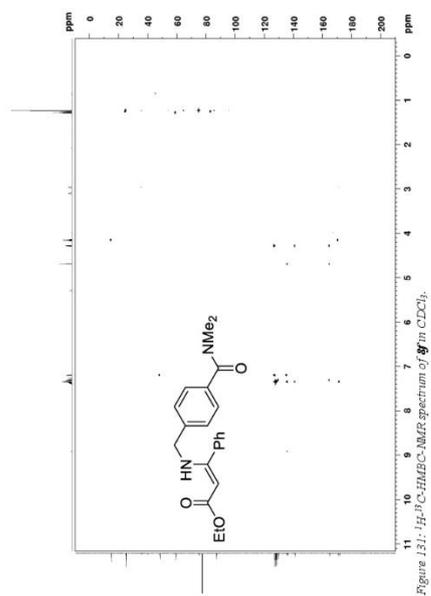


Figure 131: $^{131}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **131** in CDCl_3 .

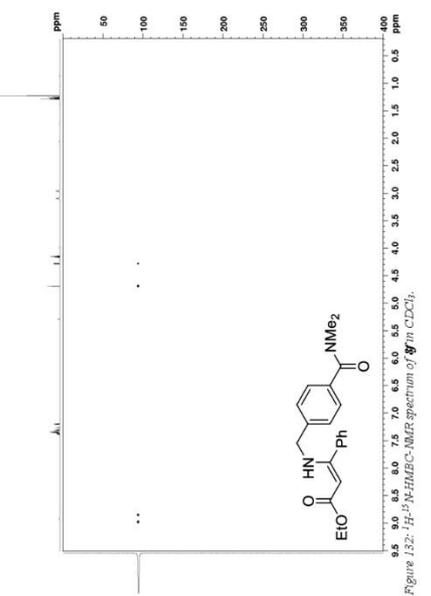


Figure 132: $^{131}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **132** in CDCl_3 .

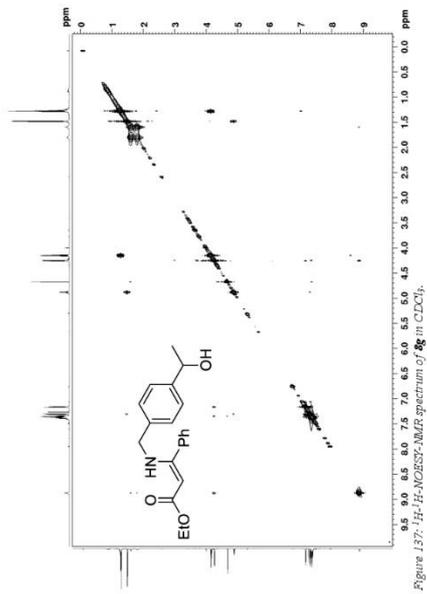


Figure 137: ^1H - ^1H -NOESY-NMR spectrum of **8g** in CDCl_3 .

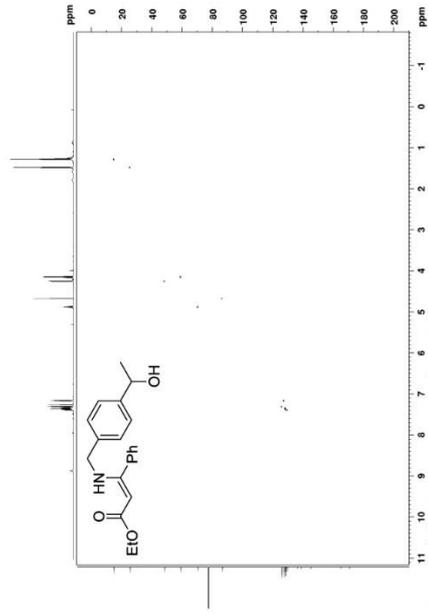


Figure 138: ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **8g** in CDCl_3 .

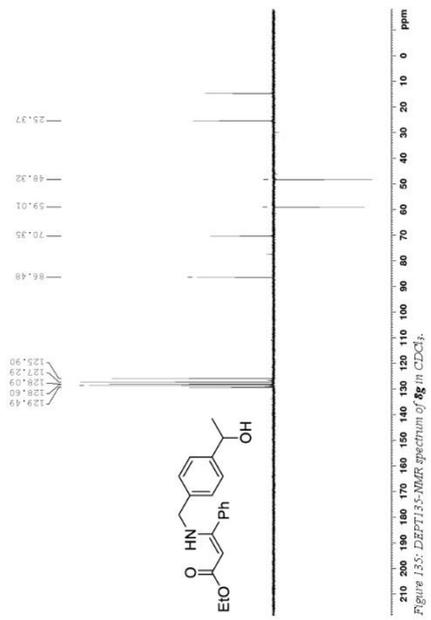


Figure 135: DEPT135-NMR spectrum of **8g** in CDCl_3 .

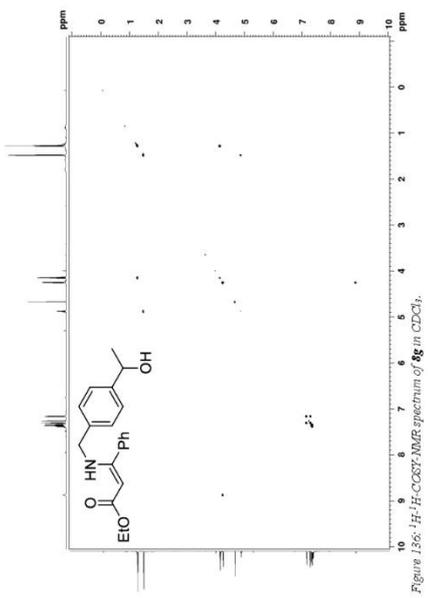


Figure 136: ^1H - ^1H -COSY-NMR spectrum of **8g** in CDCl_3 .

S-83

S-82

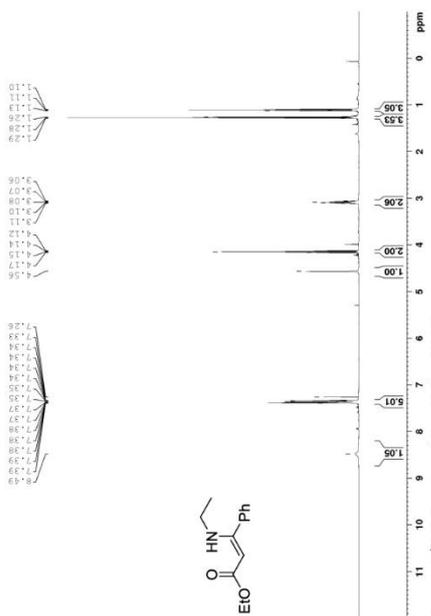


Figure 141: $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **8b** in CDCl_3 at 700 MHz.



Figure 142: $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of **8b** in CDCl_3 at 176 MHz.

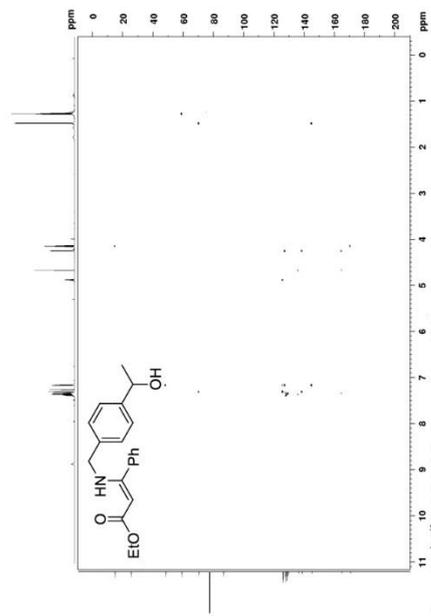


Figure 143: $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **8c** in CDCl_3 .

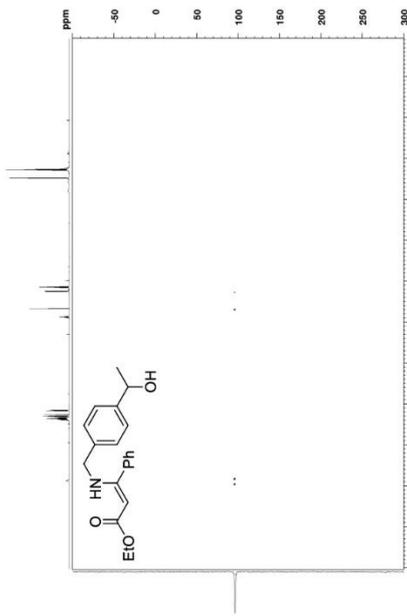
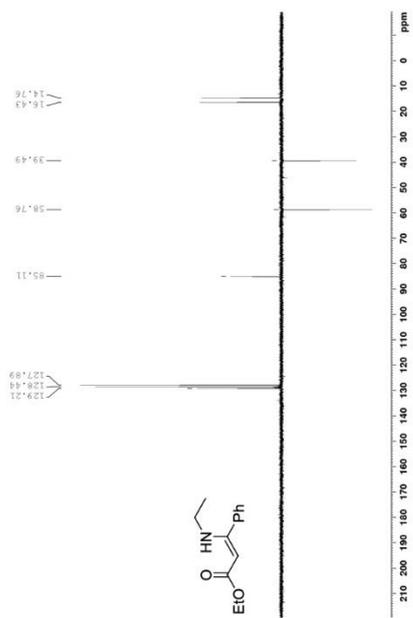
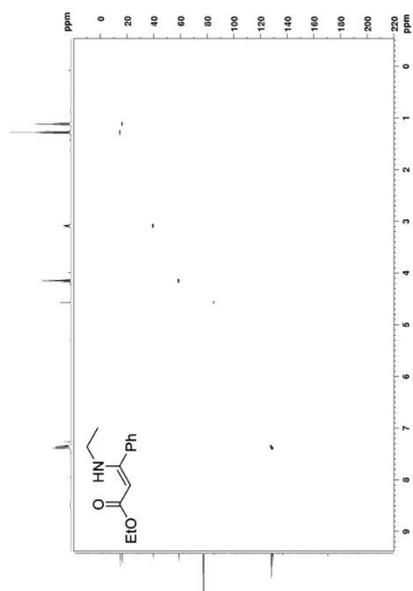
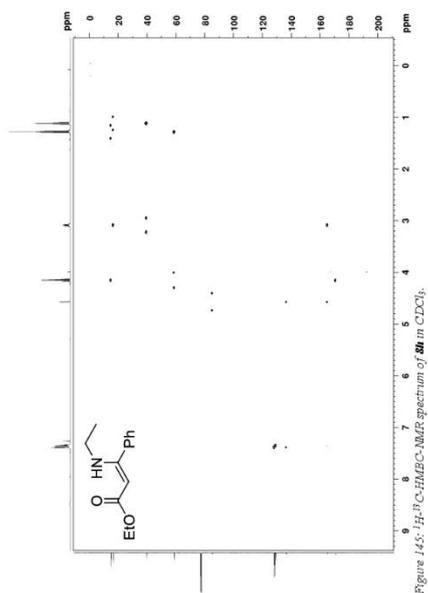
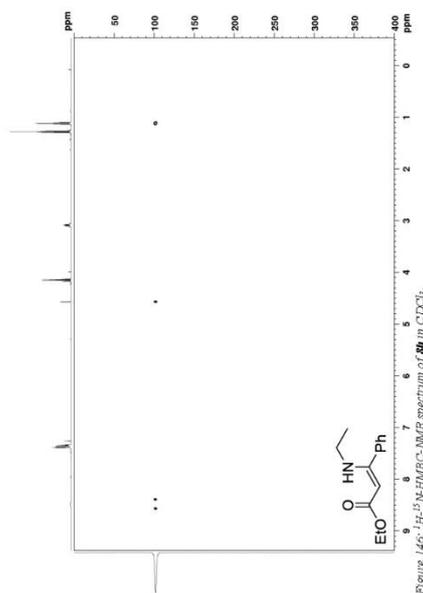
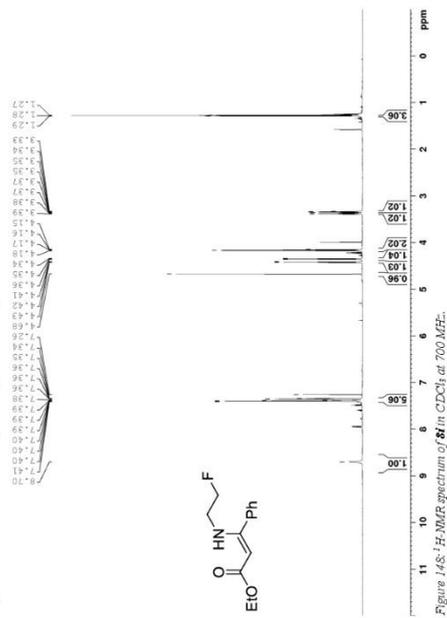
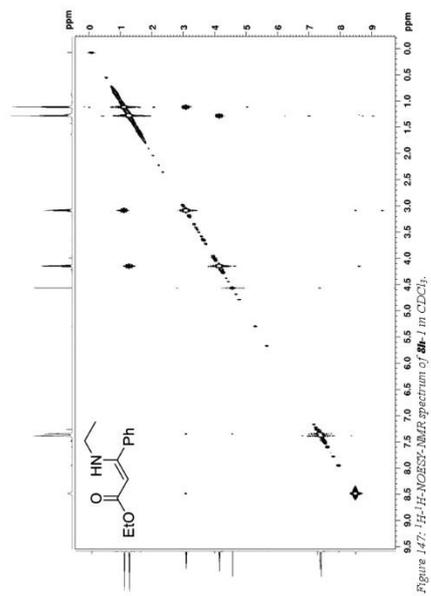
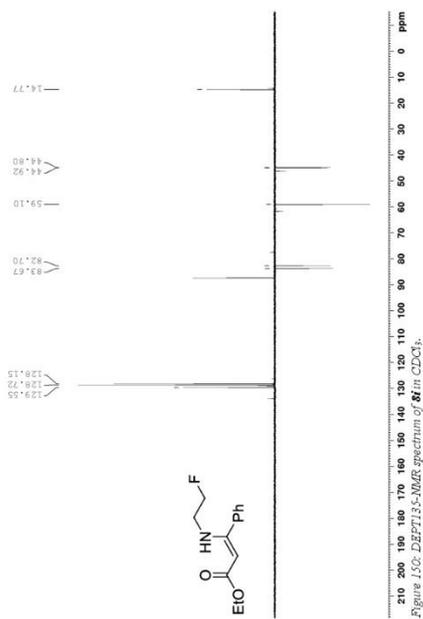
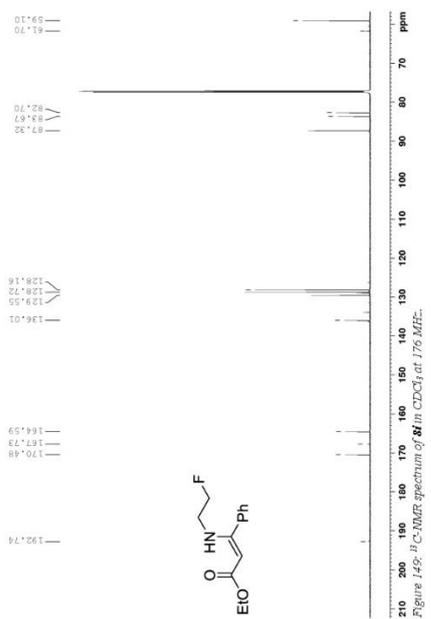


Figure 144: $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC-NMR}$ spectrum of **8d** in CDCl_3 .

Figure 143: DEPT-135-NMR spectrum of **8M** in $CDCl_3$.Figure 144: 1H - ^{13}C -HSQC-NMR spectrum of **8M** in $CDCl_3$.Figure 145: 1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of **8M** in $CDCl_3$.Figure 146: 1H - ^{15}N -HMBC-NMR spectrum of **8M** in $CDCl_3$.

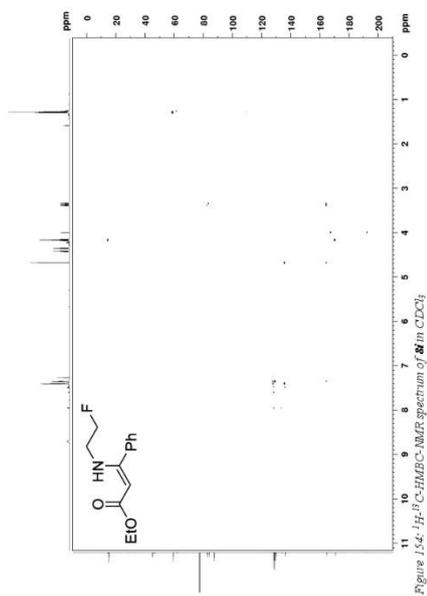
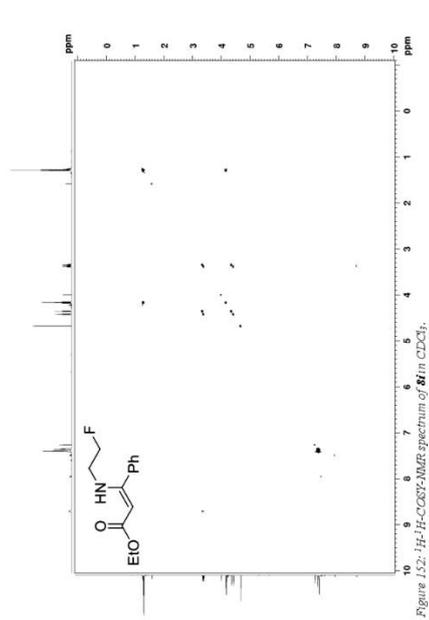
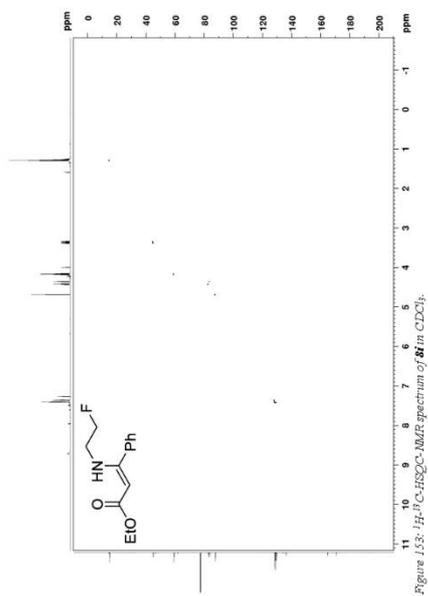
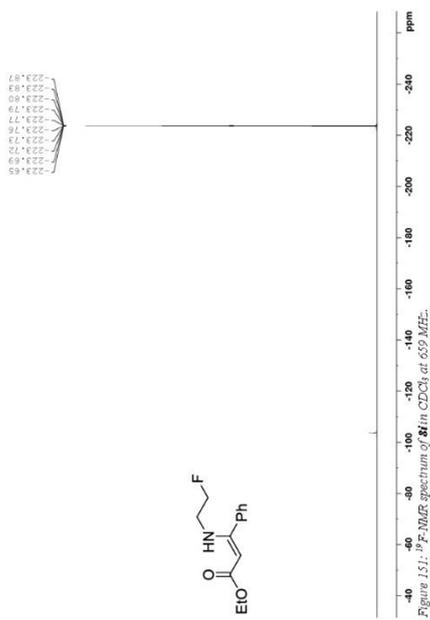
S-86

S-87



S-89

S-88



S-90

S-91

4.2. NMR spectra of Lewis adduct and FLP mixtures

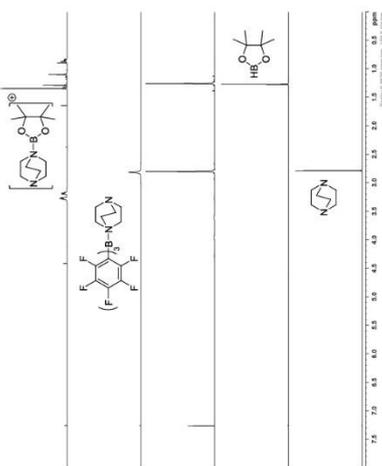


Figure 157: ^1H -NMR spectra (from bottom to top) of DABCO, HBPh, DABCO+HBPh, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ +DABCO and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ +DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl_3 at 303 K at 500 MHz. All mixtures are equimolar.

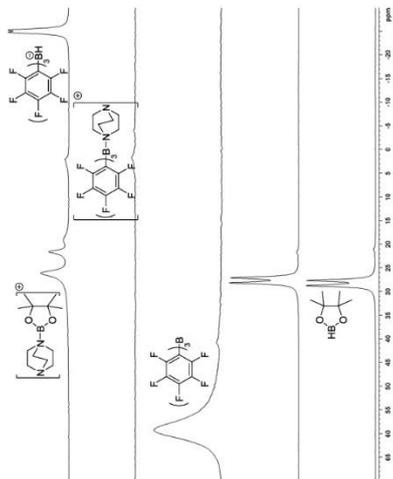


Figure 158: ^1H -NMR spectra (from bottom to top) of HBPh, DABCO+HBPh, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ +DABCO and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ +DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl_3 at 303 K at 160 MHz. All mixtures are equimolar.

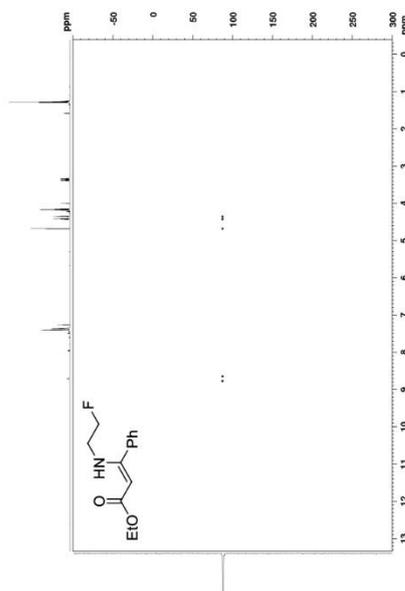


Figure 155: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of **8a** in CDCl_3 .

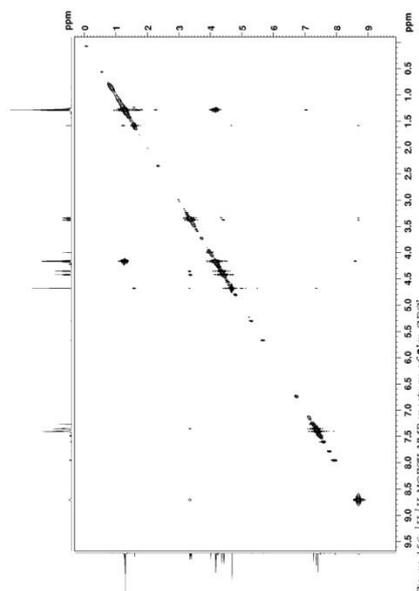


Figure 156: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR spectrum of **8b** in CDCl_3 .

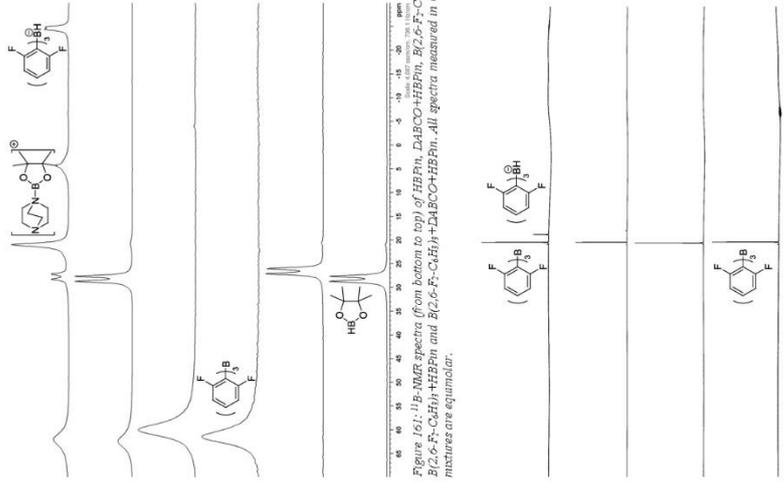


Figure 161: ¹⁹F-NMR spectra (from bottom to top) of B(C₆F₅)₃, B(C₆F₅)₃+DABCO, B(C₆F₅)₃+HBPh, B(C₆F₅)₃+DABCO+HBPh, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh, and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl₃ at 303 K at 100 MHz. All mixtures are equimolar.

Figure 162: ¹⁹F-NMR spectra (from bottom to top) of B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh, and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl₃ at 303 K at 282 MHz. All mixtures are equimolar.

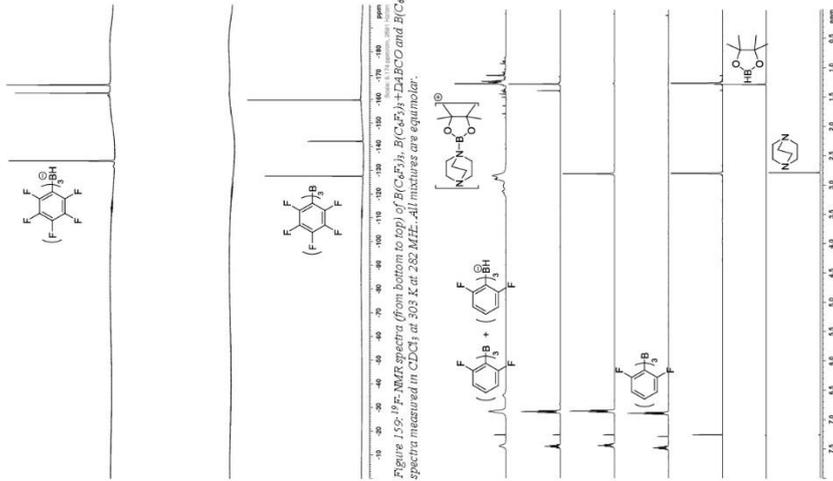


Figure 159: ¹H-NMR spectra (from bottom to top) of B(C₆F₅)₃, B(C₆F₅)₃+DABCO, B(C₆F₅)₃+HBPh, B(C₆F₅)₃+DABCO+HBPh, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh, and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl₃ at 303 K at 300 MHz. All mixtures are equimolar.

Figure 160: ¹H-NMR spectra (from bottom to top) of DABCO, HBPh, DABCO+HBPh, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO, B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+HBPh, and B(2,6-F₂-C₆H₃)₃+DABCO+HBPh. All spectra measured in CDCl₃ at 303 K at 300 MHz. All mixtures are equimolar.

S-94

S-95

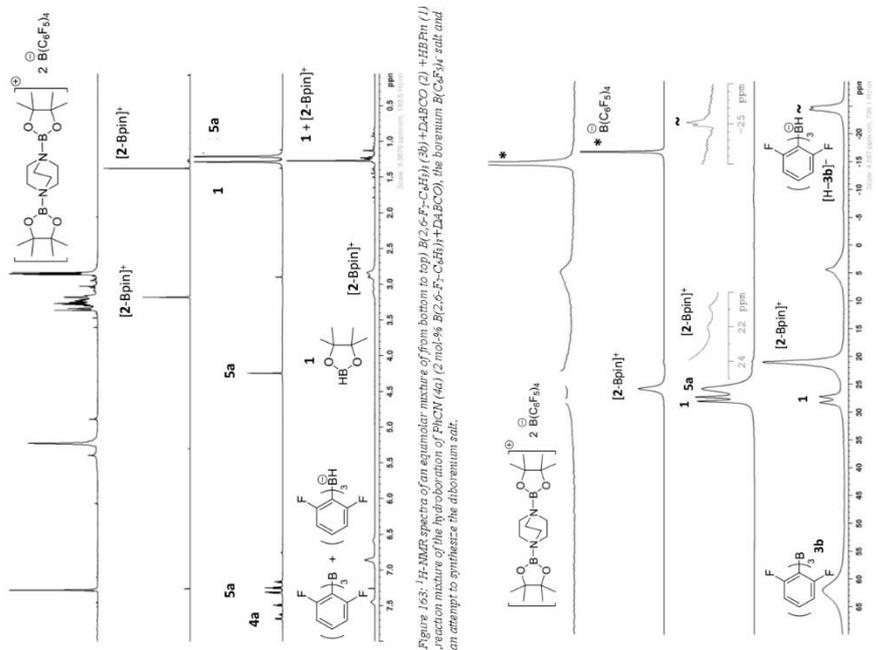


Figure 163: ¹H-NMR spectra of an equimolar mixture of B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ (3b) + DABCO (2) + HBPin (1) reaction mixture of the hydroboration of PhCN (4a) (2 mol-% B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ + DABCO), the boronium B(C₆F₅)₄ salt and an attempt to synthesize the diboreonium salt.

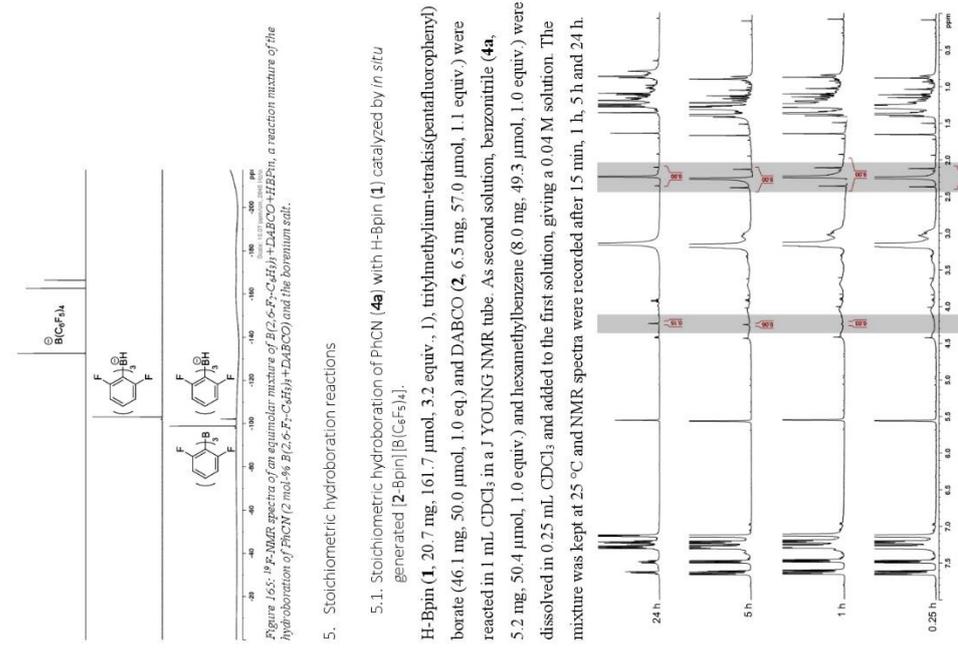


Figure 165: ¹⁹F-NMR spectra of an equimolar mixture of B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ + DABCO + HBPin, a reaction mixture of the hydroboration of PhCN (2 mol-% B(2,6-F₂-C₆H₃)₃ + DABCO) and the boronium salt.

5. Stoichiometric hydroboration reactions

5.1. Stoichiometric hydroboration of PhCN (4a) with H-Bpin (1) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin]⁺B(C₆F₅)₄⁻.
 H-Bpin (1, 20.7 mg, 161.7 μmol, 3.2 equiv.), tritylmethylum-tetrakis(pentafluorophenyl) borate (4b, 46.1 mg, 50.0 μmol, 1.0 eq) and DABCO (2, 6.5 mg, 57.0 μmol, 1.1 equiv.) were reacted in 1 mL CDCl₃ in a J YOUNG NMR tube. As second solution, benzonitrile (4a, 5.2 mg, 50.4 μmol, 1.0 equiv.) and hexamethylbenzene (8.0 mg, 49.3 μmol, 1.0 equiv.) were dissolved in 0.25 mL CDCl₃ and added to the first solution, giving a 0.04 M solution. The mixture was kept at 25 °C and NMR spectra were recorded after 15 min, 1 h, 5 h and 24 h.

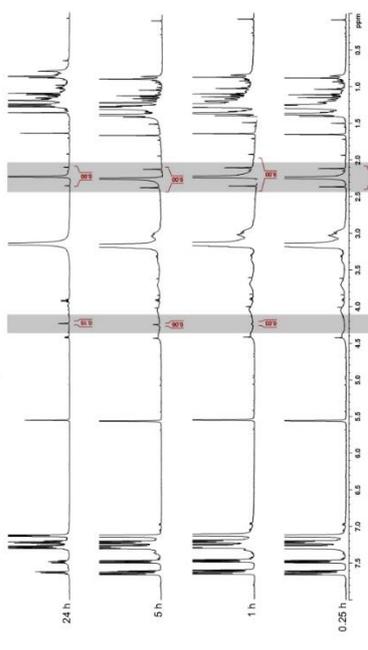


Figure 166: ¹H-NMR spectra (CDCl₃, 25 °C, 700 MHz) of the hydroboration of PhCN (4a) with H-Bpin (1) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin]⁺B(C₆F₅)₄⁻.

5.2. Stoichiometric hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin][H-B(2,6-F₂-C₆H₃)₂]. H-Bpin (**1**, 14.1 mg, 110.2 μmol, 2.2 equiv.), tris(2,6-difluorophenyl) borane (**3b**, 38.6 mg, 110.3 μmol, 2.2 equiv.) and DABCO (**2**, 12.3 mg, 109.6 μmol, 2.2 equiv.) were reacted in 1 mL CDCl₃ in a J YOUNG NMR tube. As second solution, benzonitrile (**4a**, 5.1 mg, 49.5 μmol, 1.0 equiv.) and hexamethylbenzene (8.1 mg, 50.0 μmol, 1.0 eq.) were dissolved in 0.25 mL CDCl₃ and added to the first solution, giving a 0.04 M solution. The mixture was kept at 25 °C and NMR spectra were recorded after 15 min, 1 h, 5 h and 24 h.

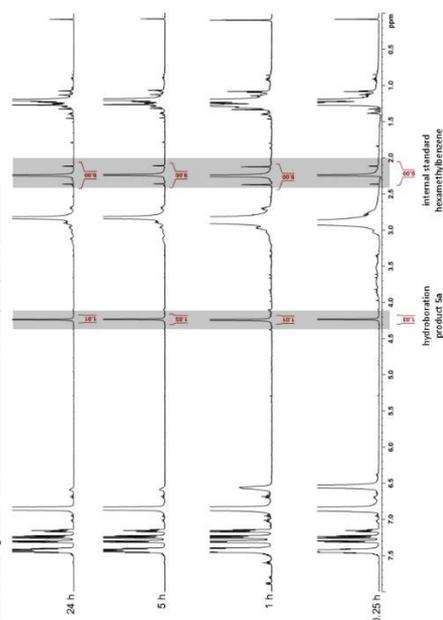


Figure 167. ¹H NMR spectra (CDCl₃, 25 °C, 700 MHz) of the hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin][H-B(2,6-F₂-C₆H₃)₂] (2 equiv.).

H-Bpin (**1**, 13.9 mg, 108.6 μmol, 2.2 equiv.), tris(2,6-difluorophenyl) borane (**3b**, 17.3 mg, 49.4 μmol, 1.0 equiv.) and DABCO (**2**, 5.5 mg, 49.0 μmol, 1.0 equiv.) were reacted in 1 mL CDCl₃ in a J YOUNG NMR tube. As second solution, benzonitrile (**4a**, 5.2 mg, 50.4 μmol, 1.0 equiv.) and hexamethylbenzene (8.0 mg, 49.3 μmol, 1.0 eq.) were dissolved in 0.25 mL CDCl₃ and added to the first solution, giving a 0.04 M solution. The mixture was kept at 25 °C and NMR spectra were recorded after 15 min and 1 h.

S-98

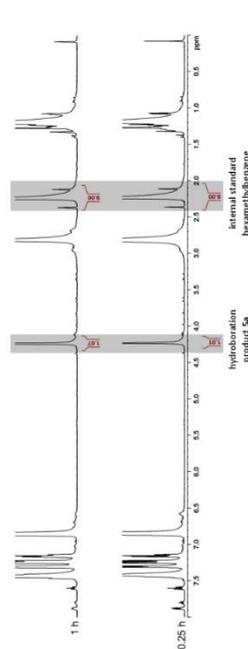


Figure 168. ¹H NMR spectra (CDCl₃, 25 °C, 700 MHz) of the hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin][H-B(2,6-F₂-C₆H₃)₂] (1 equiv.).

5.3. Stoichiometric hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin][H-B(CF₃)₃].

H-Bpin (**1**, 14.1 mg, 110.2 μmol, 2.4 equiv.), tris(pentafluorophenyl) borane (**3a**, 56.3 mg, 110.0 mg, 2.2 equiv.) and DABCO (**2**, 12.4 mg, 110.5 μmol, 2.2 equiv.) were reacted in 1 mL CDCl₃ in a J YOUNG NMR tube. As second solution, benzonitrile (**4a**, 5.1 mg, 49.5 μmol, 1.0 equiv.) and hexamethylbenzene (8.1 mg, 50.0 μmol, 1.0 eq.) were dissolved in 0.25 mL CDCl₃ and added to the first solution, giving a 0.04 M solution. The mixture was kept at 25 °C and NMR spectra were recorded after 15 min, 1 h, 5 h and 24 h.

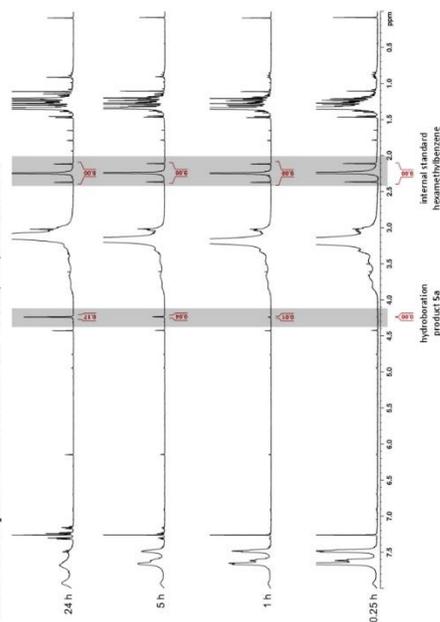


Figure 169. ¹H NMR spectra (CDCl₃, 25 °C, 700 MHz) of the hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by *in situ* generated [2-Bpin][H-B(CF₃)₃] (2.2 equiv.).

S-99

H-Bpin (**1**, 14.1 mg, 110.2 μmol , 2.4 equiv.), *trans*-(pentafluorophenyl) borane (**3a**, 28.4 mg, 55.5 μmol , 1.2 equiv.) and DABCO (**2**, 5.5 mg, 49.0 μmol , 1.1 equiv.) were reacted in 1 mL CDCl_3 in a J YOUNG NMR tube. As second solution, benzonitrile (**4a**, 4.8 mg, 46.5 μmol , 1.0 equiv.) and hexamethylbenzene (8.0 mg, 49.3 μmol , 1.1 eq.) were dissolved in 0.25 mL CDCl_3 and added to the first solution, giving a 0.04 M solution. The mixture was kept at 25 °C and NMR spectra were recorded after 15 min, 1 h, 5 h and 24 h.

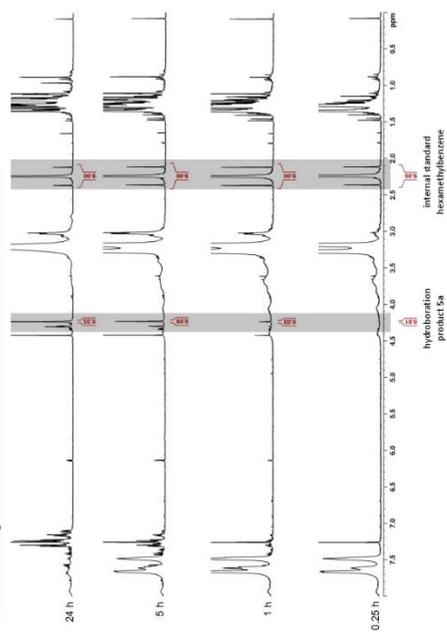


Figure 1: ^1H NMR spectra (CDCl_3 , 25 °C, 700 MHz) of the hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**) catalyzed by various catalyst mixtures (**2**-Bpin)/[H-B(C₆F₅)₂]/(1.0 equiv.).

Table 5: Yields of the stoichiometric hydroboration of PhCN (**4a**) with H-Bpin (**1**), determined by ^1H NMR experiments (see above) using hexamethylbenzene as internal standard.

entry	catalyst mixture	cat. eq.	conversion [%] (determined by ^1H NMR)	15 min	1 h	3 h	5 h	6 h	24 h
1	Trityl-B-ArF/DABCO	2.2	-	-	3	6	15		
2	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)/DABCO	2.2	>99						
3	B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃)/DABCO	1.0	96						
4	B(C ₆ F ₅)/DABCO	2.2	-	1	4	17			
5	B(C ₆ F ₅)/DABCO	1.0	1	3	10	35			

S-100

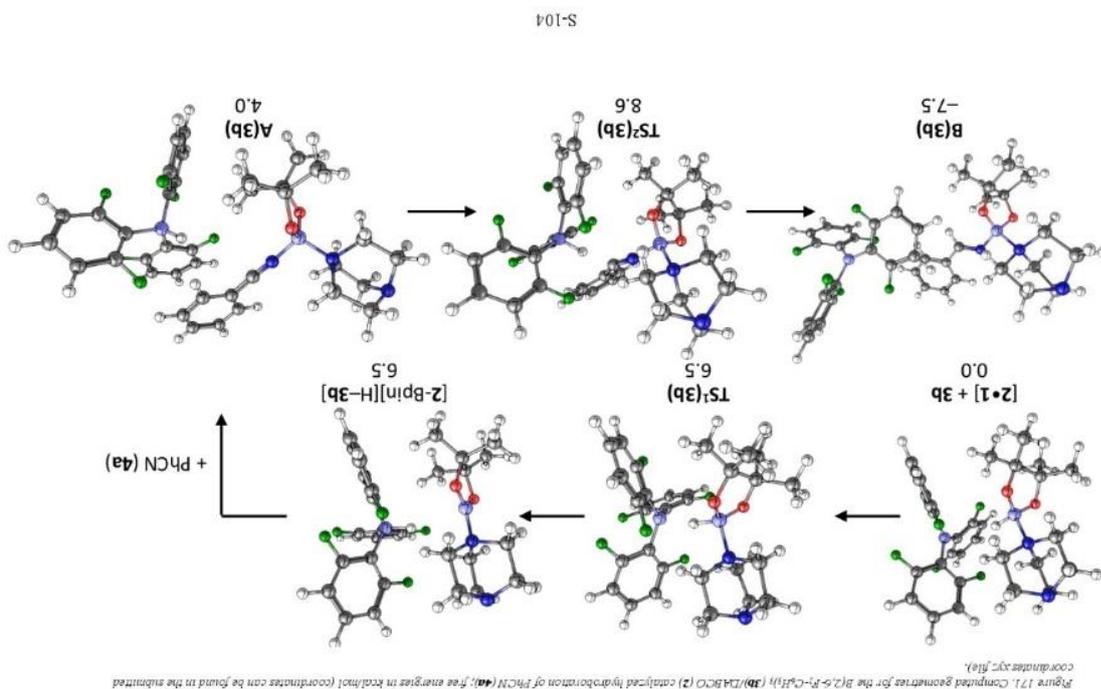
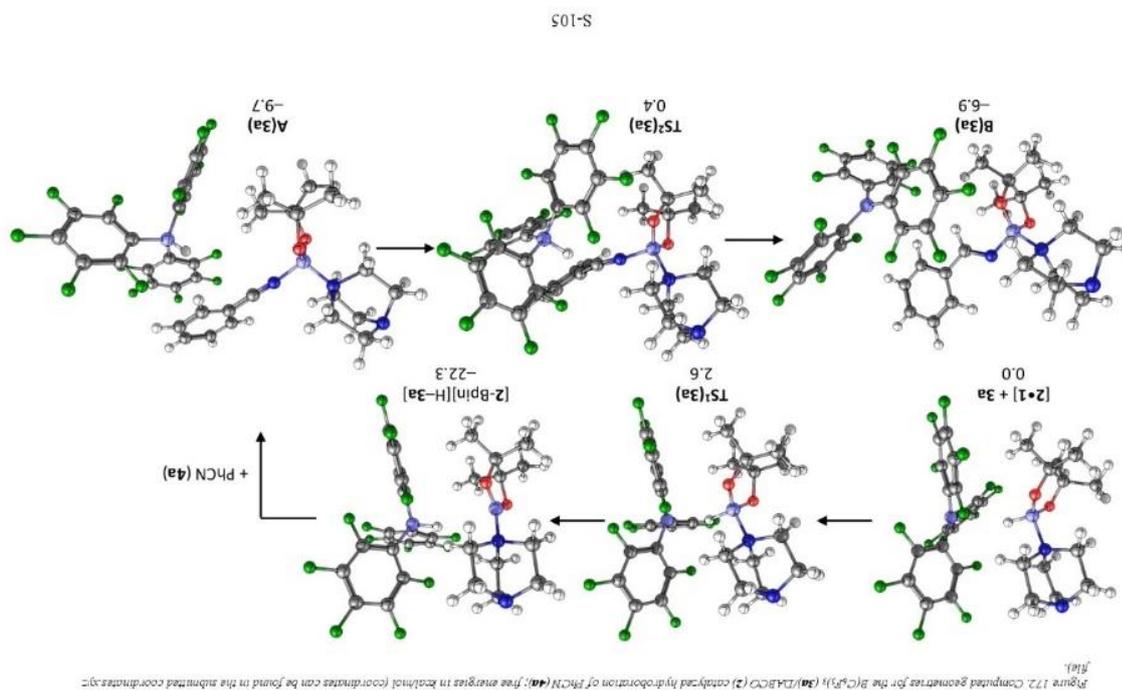
6. Computational details

Density functional theory computations were carried out as implemented with the ORCA program 4.2.1.[QC1] The structures were preoptimized with the tight binding method included in the xtb-gf12 package version 6.3.3 by S. Grimme.[QC2] Geometries were refined by the PBEh-3c functional with the implemented modified basis set def2-mSVP including dispersion correction D3BJ. Frequency calculations were conducted at the same level of theory providing access to thermodynamic data at 298.15 K. Minimum structures were characterized by the absence of imaginary frequencies, transition states were identified by the presence of one imaginary frequency along the reaction trajectory. Final energy evaluation and solvent contributions (SMD, chloroform)[QC3] were calculated at the PW6B95[QC4] level with the large basis def2-QZVPP for quantitative analysis [QC5]

- [QC1] Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. *J. Chem. Phys.* 2020, *152*, 224108.
 [QC2] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2020, e01493. DOI: 10.1002/wcms.1493; S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov. *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, *13*, 1989-2009; E. Caldeweyher, C. Bannwarth and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2017, *147*, 034112; E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2019, *150*, 154122; E. Caldeweyher, J.-M. Meves, S. Ehlert and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, *22*, 8495-8512.
 [QC3] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* 2009, *113*, 6378–6396.
 [QC4] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2005, *109*, 5656–5667
 [QC5] Hellweg, A.; Hättig, C.; Höfener, S.; Klopper, W. *Theor. Chem. Acc.* 2007, *117*, 587–597; Grimme, S.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C.; Hansen, A. *J. Chem. Phys.* 2015, *143*, 054107; Stoychev, G. L.; Auer, A. A.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* 2017, *13*, 554–562; Kruse, H.; Grimme, S. *J. Chem. Phys.* 2012, *136*, 154101; Grimme, S.; Ehlert, S.; Goergk, L. *J. Comput. Chem.* 2011, *32*, 1456–1465; Grimme, S.; Antony, J.; Ehlert, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* 2010, *132*, 154104; Weigend, F. *J. Comput. Chem.* 2008, *29*, 167–175; Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, *8*, 1057–1065; Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, *7*, 3297–3305.

S-101

3. Publikationen



Coordinates		B(2,6-F ₂ -C ₆ H ₃) ₃ + DABCO•HBpin (3b + 2•1)	
13	PhCN (4a)		
C	-1.72405906099457	-2.60434337749486	3.72366322238548
C	-0.62740361719524	-3.00937714521981	2.96470350724226
C	-0.18972626910456	-2.21749145808321	1.91752416207408
C	-0.83995772251770	1.02669062025657	1.62545434667818
C	-1.93186680312010	-0.62408110713901	2.38157866234519
C	-2.37761291090797	-1.40861109202488	3.43091080798687
C	-2.18020347695568	-3.41813707174416	4.80594214549283
N	-2.54763548320239	-4.07410764119277	5.67801592339175
H	-0.12695938251688	-3.93884801355240	3.19935843608899
H	0.66102531913235	-2.53058790801404	1.32784661372764
H	-0.49454120256564	-0.41056359931962	0.80609427182220
H	-2.43782205941212	0.30403102057136	2.15325963929052
H	-3.22767100463951	-1.10254111533003	4.02517673447401
22	H-Bpin (1)		
B	-2.59291940493552	-2.54400201611241	4.11274567546140
O	-1.83031927124032	-2.87401685491444	3.036153850019345
C	-1.40181862264487	-1.64792834372474	2.42271003909899
O	-2.56403838789874	-1.21691442085783	4.40858697427370
C	-1.54532877842903	-0.61803052596650	3.59221772162450
C	-2.34881712700263	-1.36965590964895	1.25832989448587
C	0.01246349057691	-1.81382049739875	1.89515905927455
C	-0.28664680717163	-0.50463086010868	4.44847684586383
C	-1.99126408667926	0.76855199249065	3.16292315308676
H	-3.22430509836322	-3.33975478884012	4.73595661967416
H	-3.37889445673968	-1.22670231465223	1.58776882644900
H	-2.33798349682509	-2.21551029279590	0.57063954936545
H	-2.04828548634766	-0.48329418675079	0.69908542629477
H	0.70734661831756	-2.14432646333748	2.66489049415659
H	0.38179418422655	-0.87313255452544	1.48383335282416
H	0.03005757653198	-2.55260605011501	1.09365457858783
H	0.08425048494601	-1.47904545187092	4.76937683502364
H	-0.50670463525057	0.07525243909910	5.34500983817458
H	0.51702861955862	0.00245174472305	3.91401053310605
H	-2.95784485926840	0.75836677023515	2.66264244897669
H	-1.26143901314191	1.21394538062690	2.48511652724663
H	-2.07492537321909	1.42195588844533	4.03159819375736
N	-4.48913938169600	0.9018989759158	7.30595610266279
C	-5.00386728998156	-0.48721011348007	7.29597266833537
C	-3.86743507998556	-1.45170202325092	6.89302459287091
N	-2.60179061253610	-0.74427237979416	6.79056207132205
C	-2.70581191918037	0.24752265334204	5.73317459849640
C	-3.904627118340083	1.19410707078926	5.97871999188935
C	-3.41685587557260	1.00962526360116	8.32520875848330
C	-2.34179368787201	-0.06284875813189	8.04833065734395
H	-5.85113106293549	-0.52062359795883	6.61202955983954
H	-5.38038285953036	-0.70777372652613	8.29334840610247
H	-4.07745053088285	-1.92970307146728	5.93383011380558
H	-3.77129396923295	-2.25164999285592	7.63101922448911
H	-2.81275632101561	-0.27001386633884	4.7775533292295
H	-1.76997708923642	0.80750572631044	5.68587982207462
H	-4.69601921060745	1.05857386905771	5.24368005965679
H	-3.61699761590662	2.24369116316281	5.96845070171693
H	-3.02122785567310	2.02383306229841	8.27823552933365
H	-3.88529140875925	0.89676867909667	9.30202582227676
H	-1.34858384128027	0.38830075431644	8.00666990974293
H	-2.32013855922007	-0.81037082902680	8.44467338528158
B	-5.73695428187881	1.95196716156852	7.74130819730005
O	-5.18925821377487	3.27986737730277	7.71791734264307
C	-6.22810279587967	4.12400076138203	7.27579437813793
C	-6.99039397209917	3.22131914565555	6.24748469137923
O	-6.78469066342651	1.91685220530949	6.75785304860300
C	-5.63713909845670	5.39362981058256	6.68109361818493
C	-7.10188992812330	4.50056664001549	8.47954021298084
C	-6.4192090387981	3.32166871428797	4.83007302559637
C	-8.48701645877883	3.50597353988349	6.16678674360784
H	-4.90530527118071	5.18530219121323	5.90149199960373
H	-5.13596349129583	5.97290342775083	7.45779150171060
H	-6.41777188871660	6.02524158367528	6.25293269504893
H	-7.57887418838277	3.62897905728522	8.9293936947623
H	-7.88227084762645	5.21440279971590	8.21130018040678
H	-6.47607873052888	4.95917824868855	9.24556550673944
H	-5.33287512035249	3.24400637012049	4.80544339708436
H	-6.69015568615250	4.26340018827827	4.33071975054045
H	-6.825744440591819	2.51436772304036	4.21878716419610
H	-8.99195980537809	3.3225550902452	7.11546302095829
H	-8.95399492907350	2.85840976683408	5.42201773254830
H	-8.67439250240866	4.53786376920107	5.86164703084963

3. Publikationen

H	-6	0.4087813205090	1.49916512124271	8.84528107011422	C	-4	44516681685128	-1.69994077851150	-2.35297759945262
F	-5	0.6388264955488	0.12613903118513	11.56035729913308	C	-2	87674081392743	-2.6614609998068	-0.16020330432761
F	-7	60477910117813	2.91198277805848	11.64168913973825	C	-2	48896619332694	-0.37178554827015	0.67911351361927
H	-3	64559061116201	-1.934440465622841	11.03057497472694	B	-5	65205312482359	-0.57190827220584	0.524959232321780
F	-7	97593384222263	-0.42636418877100	8.49192980708424	H	-5	86530526436835	0.42419852566194	1.42713619017774
H	-7	16126480674399	3.94346001099969	13.95258609338840	N	-7	13633011042386	-1.34657107517054	0.52867234294213
H	-9	775195323134	0.58345124701385	7.01431492298066	C	-8	16255499361886	-0.46058858196443	-0.08757276085560
C	-4	70929481166495	-2.07306038770628	10.892265118805254	C	-9	48474202029483	-1.24268718314756	-0.24326573110716
C	-5	58625067488424	-1.03889618270957	11.16106453473938	N	-9	43188009794281	-2.50100158360479	0.48062371453337
C	-7	27775393968819	2.86869838783261	13.95004259135273	C	-9	02988409049003	-2.22715089241883	1.84942026383650
C	-9	91139230056876	0.76548761711121	8.07018119981462	C	-7	57346183316180	-1.72791325274400	1.89826545536792
C	-7	52766729618182	2.19888578200225	12.77014261928716	C	-7	08701069714636	-2.59234336721569	-0.28347140542627
C	-8	98330376860190	0.29195609396536	8.97520769789341	C	-8	42572465421817	-3.34939107772654	-0.13102167509796
B	-7	91208480377277	0.07709156889926	11.32566613043021	H	-3	17277079618172	1.2808819055845	-1.22295648555834
C	-10	99165114690313	1.48020867222102	8.55655740825372	H	-3	85883699204837	0.82403692927989	-2.77269568466826
C	-5	23284026635466	-3.28433308447920	10.46871380990846	H	-2	36633707152185	0.07151601527817	-2.22491464765587
C	-7	18306966654197	2.12596496815570	15.11791009823558	H	-4	95458006677135	-2.59223676784044	-1.99509195700665
C	-6	9480129378706	-1.13110074357150	11.00383561162300	H	-5	06846245308719	-1.24402363843946	-3.123908919711355
C	-7	67011700095338	0.82030971336045	12.68001950116762	H	-2	45943455045395	-3.01591867936116	0.78307195392983
C	-9	03148181290771	0.52930357714705	10.35079987920306	H	-2	5904180300639	-2.60672964053697	-0.88031255689000
H	-1	73652051574012	1.85498927678068	7.86916992037108	H	-2	05904180300639	-2.60672964053697	-0.88031255689000
H	-4	56982080331215	-4.11449090167855	10.26608917300870	H	-2	87863070618583	0.63139224928161	0.83857802065870
H	-6	99639598718931	2.62990256678776	16.05646400900764	H	-1	59519784980217	-0.28876570933788	0.05990287114581
C	-10	15484320607041	1.25062514211097	10.76620199310061	H	-2	18457262797346	-0.76827132359596	1.64732875434904
C	-7	55374487776895	0.13454326265766	13.88091093785287	H	-7	77182469947579	-0.11382750505633	-1.04174551550095
C	-7	32470841716225	0.74705832230989	15.09692551352137	H	-8	26993367148510	0.40918954303247	0.55039957090529
C	-7	42250436972631	-2.36986362674336	10.57942433471090	H	-9	69197976713772	-1.45594836959271	-1.29405535761018
C	-6	60037124198414	-3.44669414177433	10.31187375458944	H	-10	32213819094766	-0.65009632049823	0.12910741457333
F	-10	31847321705983	1.48358522916691	12.06916289615234	H	-9	14384961933546	-3.13051544598544	2.45158506065520
H	-11	97797850271216	2.26658095537571	10.30905953041648	H	-9	70713690325548	-1.48019519744894	2.26894133367838
F	-7	70886120626631	-1.19560631879588	13.86297472227871	H	-6	88474607579551	-2.49340085586462	2.5083148731776
H	-7	26377898230894	0.15745495189002	16.00101754599466	H	-7	46858949017919	-0.86521515556533	2.54588963012302
F	-8	73986942572773	-2.53710550328897	10.44657025517096	H	-6	23591418924422	-3.18353248681992	0.05043753305051
H	-7	02202289267968	-4.39011284416347	9.99566104974033	H	-8	30227628073866	-2.29770825309763	-1.31561455592628
TS1(3b)					H	-8	77988126512188	-3.68971137258726	-1.10608430370823
C	-4	16095890810605	-0.67208074639793	-1.25400300233025	B	-5	58609925082533	1.49344186710901	2.7934797729388
O	-5	38688454089348	-0.13007816613289	-0.78520051797659	C	-6	97092028739625	1.28028898818879	3.57378786414730
O	-4	62779611591857	-1.44738035759474	0.92623705412791	C	-7	0957688752386	0.85460258047649	4.89499501354540
C	-3	52030664182757	-1.29617939459891	0.0426572411734	C	-8	30091790330702	0.72494369855189	5.56277941507189
C	-3	33765357749955	0.44246846038631	-1.89362834563564	C	-9	46911255151291	1.07394691234826	4.90930865937274
C	-3	33765357749955	0.44246846038631	-1.89362834563564	C	-9	41727539266989	1.56805576246550	3.61619312108487

76

C	-8.18102467871456	1.67746814274115	3.01019607632524	-0.85633698592007	-0.08864107034832
C	-5.50289198233610	2.98154921993875	2.20830720525963	-2.15507994793461	0.54473908555421
C	-5.33943856099450	3.41274408472860	0.90416797730627	-2.13461587245007	1.83480724408896
C	-5.31003141799918	4.74227612180704	0.52079909131478	-1.77259537552078	1.68370899998521
C	-5.43896247633046	5.71906500305406	1.49173852216105	-2.91395443340370	-0.47337648129770
C	-5.58833741745593	5.35879703658163	2.82108600534177	-3.16794124799748	-0.29414841931355
C	-5.61157340297305	4.01491057774430	3.13196046783294	0.90024824853392	0.44870304814106
C	-4.25197044239365	0.82088352915878	3.33163944147873	1.47318830157386	-1.21155600886047
C	-3.03655869252729	1.49634670447305	3.43462355029130	0.84083512053493	-0.48079023931058
C	-1.88028995308935	0.95442060886570	3.96836163855264	-1.78240081207299	-2.93083663526740
C	-1.90356268984864	-0.35404995237593	4.41381491216820	-0.88489603524638	-2.40333294205947
C	-3.0682858030614	-1.09740486698186	4.31942776646412	-0.02865934321247	-3.09531292151264
C	-4.19055188853667	-0.49197185017163	3.79409172890213	-3.4278464096530	-1.42198090546330
F	-5.99904385971179	0.57627270643708	5.602206663608091	-3.96135208727943	0.02949842079283
H	-8.30949074162677	0.37648980890501	6.58632669753012	-3.21261933765885	-1.28667962807678
H	-10.42010713298198	0.98115965291244	5.41560642874669	-0.63646337329128	1.46413118300876
H	-10.30810467991671	1.89001313608018	3.09447079928264	-1.40339864730427	0.28733675096915
F	-8.16843860758181	2.18819870068272	1.76803260092853	-2.36193697676449	1.55669059156504
F	-5.20214584419911	2.50117340133758	-0.062955395211482	-0.48076049018657	-1.43570906771849
H	-5.18491867737805	4.99578829765656	-0.52300814658574	0.41016266832164	0.07876728440054
H	-5.41614223373974	6.76386137174590	1.21391951743396	-0.85324199604138	-1.01650436153835
H	-5.67576021659573	6.09822053292898	3.60519214468094	-0.09899609717854	0.56195584858869
F	-5.72057647888596	3.68309068869062	4.43003486348014	-3.11285261882148	2.30465480902372
F	-2.93909020440074	2.75492001811648	2.99491928119023	-1.41014823982730	2.48318166639920
H	-0.98348519432422	1.55567213895752	4.02294108482994	-2.53707670421871	2.08220486079377
H	-1.01014833802299	-0.79893219746965	4.83053017933851	-0.83132206872962	2.15967938917376
H	-3.11604821876958	-2.12359940807733	4.65605381941994	-3.69734789352130	-0.02309940508442
F	-5.30123330480981	-1.23497632990044	3.75320277434195	-2.82116818221514	-1.52197684946367
				-4.14932985358106	0.15231002864665
				-3.16787063638477	-1.26299740567774
				1.47747425970722	2.62898303019879
				1.34814252708283	3.70914642659633
				1.22036247192679	5.09088525596376
				1.12580837927029	5.959913323281120
				1.18344052032788	5.44878236133030
				1.34339197568318	4.08554349704400
				1.43042956261685	3.28282497736746
				3.00256612121409	2.06254127831763
				3.37075784914811	0.75446916055316
				4.67531085711902	0.30125378837723
				5.70514651285598	1.21144145674854
				5.41559197213672	2.54148356223013
				4.08959522156066	2.915744487133393

76

[DABCO-Bpm][H-B(2,6-F2-C6H3)3] ([2•Bpm][H-3b])

C	-3.77362013965160	-0.67032247584308	-1.06728114002030		
O	-5.22529057064923	-0.74921282400411	-1.15797037326545		
O	-4.67285206927134	-1.92621460796428	0.71626675509406		
C	-3.44514937402075	-1.82529966136945	-0.05788630801501		
C	-3.42559712870576	0.71139309884348	-0.53895119660664		
C	-3.19046724707889	-0.86346758182304	-2.45342264912706		
C	-3.25113852961554	-3.17998398546065	-0.72937618421302		
C	-2.28535880803017	-1.53162703646417	0.86802589555934		
B	-5.62157774097628	-1.36332343580984	-0.03761612018583		
H	-5.99611545755941	0.71596902115034	1.69087691107406		
N	-7.10705475967679	-1.62309122235336	0.21562915118716		
C	-7.95414876892214	-0.52604464096285	-0.37092642703384		

3. Publikationen

C	-4	29507412605450	0.96574630310741	3.18856205815291	H	-1.66881415344296	2.48742760693014	0.824797581377672
C	-3	08402284270678	1.63985627465360	3.09379191135740	H	-0.54406775268314	1.37711672582245	1.592460652227734
C	-1	87100264889718	1.16910074018460	3.57659112391165	H	-2.25328766600760	-0.66732750786276	-1.03094389130669
C	-1	83348806648702	-0.06604818240872	4.19781040949796	H	-0.69557770179103	-0.32211943809648	-0.27643793743866
C	-2	99606298087907	-0.81398009151299	4.30044590047362	H	-1.57723881285399	0.95950160885084	-1.09024775291258
C	-4	16295657740660	-0.28210470353932	3.78880999540250	H	-3.30016903712165	-2.13782706773162	0.27964699218933
F	-5	6561229797645	1.18877515145780	5.65762398256671	H	-2.969808994951629	-2.86756600560105	1.85166599019554
H	-7	76463202314962	1.02240615160306	7.02164842710309	H	-1.64319393797947	-2.40432736232456	0.79709026885985
H	-10	08082213473013	1.11834997125059	6.11065805408140	H	-1.61560908044388	0.06619781940956	3.60733579335551
H	-10	40173985661494	1.42648974206257	3.63320186835491	H	-0.56759086990525	-0.90702134559878	2.58588522584075
F	-8	52591157933067	1.60797731541006	1.96014319684067	H	-1.78010751343439	-1.68354648970671	3.59776714754319
F	-6	21510139326625	2.40902976177550	-0.18481355706420	H	-6.00631356871267	1.40382018835441	-0.51519876841583
H	-6	36359040945089	4.87220625104914	-0.74199134316534	H	-8.57269399003990	2.17094682000896	0.95731038524636
H	-6	07734611283326	6.73349267508449	0.88586940646187	H	-8.27971050955772	1.05638423829311	-1.03224640131158
H	-5	60337198907428	6.19861696204060	3.27593838089503	H	-8.78883226887582	1.48453434786023	0.58823738700113
F	-5	37663515757596	3.83662967831347	4.20739290075640	H	-8.34671218632968	-1.79186964900212	1.96758967651660
F	-3	04059169736093	2.83314753578662	2.47902445653036	H	-9.07712411597640	-0.22543701493708	2.25109848001541
H	-0	98129061320590	1.77531492383829	3.47144759445113	H	-6.37774637322874	-0.91102188186608	2.93217158510414
H	-0	90229677540044	-0.44832513198087	4.59365950020287	H	-7.04212085223920	0.71657240639764	2.89441791686586
H	-3	00423681403819	-1.78713280615240	4.77270107064183	H	-5.56731720675312	-1.87891686661928	0.88525566473650
F	-5	26450771138318	-1.05453494167103	3.89566657909300	H	-5.17989983221374	-0.85464583945641	-0.49265224792514
89					H	-7.57912665885308	-2.38789422952572	-0.21682876132257
A(3b)					H	-7.33862364646120	-1.11400529493657	-1.39591957168138
C	-2	36589451214378	0.45543162654795	0.84524307186276	B	-0.74487299792771	3.41377855016977	5.32307496592092
O	-3	70938749556410	0.88985142175924	0.55851899790527	C	-0.17350288120735	3.12112061692764	6.82104343245023
O	-3	89331096853588	-0.48675811602699	2.38829853470675	C	1.40607553099934	3.36341419896315	7.20136322345522
C	-2	59098210434083	-0.74978010203886	1.83484451745757	C	1.67500591254779	3.0744245252779	8.44365324084164
C	-1	60119382878705	1.61310905476986	1.47177666514495	C	0.85024101411050	2.51392768475087	9.40527301336921
C	-1	69376015744604	0.07531849666342	-0.46316307646468	C	-0.47875678303349	2.26563864147952	9.10851575217026
C	-2	63417119073790	-2.10957821634220	1.14254604293762	C	-0.93692068275725	2.57955986960718	7.84092712694831
B	-4	48889979351596	-0.81347753909973	2.96997526392159	C	-1.41058183936720	4.89932811314389	5.16553578423997
H	-1	65565789819656	2.61528191763320	1.64710917194639	C	-2.23170795847272	5.20722005376160	4.08620967221998
N	-6	00715910599456	0.14808008472736	1.15665759809662	C	-2.90660379935339	6.39541542657396	3.88843526608560
C	-8	08083388227285	1.25528225985925	0.369678332198389	C	-2.77394359276433	7.38956658002603	4.84398114841851
N	-8	33179256746300	0.87408929195838	0.02478744116741	C	-1.97281408621826	7.16659120306170	5.94920504689052
C	-8	24075966783793	-0.52213422862892	1.7605669800769	C	-1.31476612858896	5.95091679671574	6.06924627378537
C	-6	89840768952617	-0.18819219555346	2.30556830577067	C	0.37395095004354	3.03398260451704	4.19991770135859
C	-5	92721728302470	-1.05452675547253	0.27248255685326	C	0.91591370045443	3.85915565740721	3.22565872502229
C	-7	3262581992047	-1.333203356411308	-0.32687828134023	C	1.82591128373260	3.45534809501929	2.26063838357460
H	-1	97271366862940	1.89822016433513	2.45298532273558	C	2.26136437115649	2.14181094435849	2.26170457824338
					C	1.77999646623192	1.26197649151457	3.21921457147108
					C	0.86562138601959	1.73507194645332	4.14296593380023
					F	1.96582598291945	3.93920681279973	6.31272314742736

3. Publikationen

C	0.80114663629015	2.63403110851476	4.24719040359416	-1.54865459001568	1.56002441235828	-0.49842447985656
C	1.77719051185098	1.77744156568711	3.76507690265131	0.64809890843352	0.63783841193494	0.83679300667954
C	1.48245582894666	0.43050413167882	3.64381048226636	-3.34700844136737	2.67371350249318	1.9805538102578
C	0.22599133198552	-0.03414707660716	3.99535195323344	-5.38306023570721	-0.77001294254896	1.45490604012931
C	-0.6989423309440	0.87996795329309	4.46053092635725	-6.86289960535985	-0.6397140080458	1.36524259726826
F	0.21074114697046	2.99892685960016	7.41308633788528	-7.52167787181979	1.83523011050751	2.08737959768805
H	-2.60759641161600	1.97030316450049	9.67615841552472	-6.53188821606807	-2.84489569943687	2.42459179988111
H	-4.45334992830539	1.17486609337482	8.62599034977655	-5.60557690704066	-2.28746185979091	3.39425866822384
F	-4.25900814117903	2.11388658863465	6.28117406765157	-4.97973873547425	-1.98435102587003	2.88007415706750
F	-1.33086953061200	4.50567238468273	2.79077921607691	-5.79511577022737	-3.193251595337509	1.22328876849669
H	-1.17490345185098	7.03446438745231	2.54815671821424	-3.89084682640961	3.18802954431133	-0.41493426605561
H	-1.19482180242153	8.64256104028558	4.45827590450198	-4.96441608016165	3.03521680441591	-1.79156119159130
H	-1.37210144881451	7.76438398313450	6.78073803670113	-3.22135100631090	3.08935880092135	-2.04323932059904
F	-1.58024769703618	5.32804699403179	7.40368969947172	-4.26991427362641	-0.45146549299843	-2.73046797511942
H	2.75327663743466	3.91948126209794	4.38149175916496	-3.29511484658363	0.88811254871209	-3.33828129258614
H	2.23352948870033	-0.25717702004408	3.27858182890468	-5.03843245830386	1.06414133914347	-3.18278818780420
H	-0.03504753452780	-1.08069989157073	3.91673046185398	-1.51483063280305	-1.15152201417078	-0.38044324132502
F	-1.90175159721579	0.39260894040093	4.82056812849773	-1.76512792584847	-0.62135180058426	-2.03931687471165
N	-4.00671944938933	2.0975626268179259	2.74163373785129	-1.77991418865954	2.50393460536607	-0.00695571938833
C	-3.91983189415710	3.07861065608300	3.35748879314073	-1.19230910512595	1.78239714038307	-1.50575755471799
C	-4.31808842245337	4.44857312040032	3.55396975269455	-0.71946713016146	1.10074597991693	0.04389187787838
C	-4.40496614117980	5.04616624763375	4.80553344603098	-7.11827965549387	-0.60183734960916	0.30703104524793
C	-5.04344514414759	7.10448781521787	3.74457134429432	-7.13071601189538	0.31981164879362	1.80177615414222
C	-4.95930127073186	6.50320063839979	2.4959654562395	-8.29279432522591	-2.28685435919527	1.46023458968590
C	-4.59928943254675	5.17286999508523	2.39412381628628	-4.82030938423280	-3.02200418219490	3.00810933588697
H	-4.18351328279903	4.47885543585333	5.69515051944126	-6.12767776848334	-2.13233529500264	4.34020658623977
H	-4.83492040909496	6.8474408596324	5.86426557202843	-3.92200378939229	-0.93997455745499	2.94709520823310
H	-5.31328419013653	8.14934722470966	3.82117902171907	-3.90998113866627	-2.11909669687276	0.86074870012222
H	-5.16554183880955	7.07360381359149	1.60064604769281	-5.14768199185353	-1.79603973335899	-0.34917161713857
H	-4.51779382745922	4.69553301813080	1.42678046974644	-5.13612270214820	-4.03670556973538	1.43830390516374
B(3b)				-6.50676191996886	-3.53399619073918	0.46845645092545
C	-3.99347572136775	1.18036051206424	-1.30261668151634	-0.14963079193778	4.06354945072949	6.78751433229004
O	-5.08854911693258	0.75685948692413	-0.5175234332522	-0.45566644266488	3.70004814355303	8.27331597963783
C	-3.22489109295816	0.43718240482864	0.79321751872967	-0.20269711768610	2.44053129808502	8.801433121252939
C	-2.74368137240783	0.61144190420522	-0.52765212235127	-0.44136023020784	2.09784158569116	10.116676304804193
C	-4.00574258733962	2.71004458159994	-1.38662281404414	-0.98290515547560	3.05938179626756	10.95582071407634
C	-4.15334412406729	0.63149523117222	-2.71481653162620	-1.26806229405554	4.33265435509872	10.48863703527299
C	-2.25071810647675	-0.73211019255582	-1.06889079901002	-0.98880345621503	4.61903079178639	9.16744237833323
C				0.5987360720958	5.39838479969798	6.47773248552786

C	0.19587041615392	6.27330263126341	5.47698917213177	0.4.59956601096288	1.93928142386336	-0.69919158770412
C	0.82413943414131	7.46947071258017	5.19906350565023	O -2.69827919204075	1.41859718927325	0.44860045757118
C	1.93845115107183	7.81206381718547	5.94936430220027	C -0.62733372966143	0.69083548870613	-0.78293570499023
C	2.40050125202679	6.97952016263642	6.95604006920537	C -3.08183451224753	2.64058974122953	-2.40399315851978
C	1.71580838914638	5.80511409963490	7.19719925408908	C -4.40980166982172	0.55411101203347	-2.66136279351824
C	-0.58437298937020	3.11369952387320	5.63837958772309	C -3.01998135995820	-0.75463215426909	-0.48789315609302
C	0.189779334888391	2.91046420687067	4.49787841028008	C -1.20529829538204	0.73143710617925	-1.31458365253072
C	-0.17436232921704	2.07916999251027	3.45915937903419	B -3.928160659538204	2.01514154503902	0.48930748083391
C	-1.38747376961149	1.41231933694660	3.54857790114362	H -3.54215361263305	4.40024945822548	1.86489865500062
C	-2.20644060855237	1.57235112877842	4.65057898001535	H -2.52155695463852	3.29627078820716	-1.73562945802938
C	-1.78401172565132	2.40482384858403	5.66594464982477	H -3.88556645720549	3.22943646851924	-2.84669839676784
F	0.33534165232412	1.51841346389357	7.99660376860778	H -2.41345729044807	2.33184886862431	-3.20810456630571
H	-0.20747509770111	1.10420175104500	10.47226140701848	H -4.96975214248310	-0.23879917410957	-2.16925372945840
H	-1.18580664278894	2.81251947904351	11.98893435076822	H -3.70956223236930	0.09372491408675	-3.36027012913281
H	-1.69879985287457	5.08767107466380	11.13116192224509	H -5.11622248979488	1.14500562122526	-3.24498743684868
F	-1.28079748376146	5.84220352310115	8.71186534176251	H -4.04574610746947	-0.83949749830016	-0.12623757887028
F	-0.88928400048854	5.95474011613103	4.75912894434871	H -2.36479975008933	-1.15740752488953	0.28487261457120
H	0.44978482115020	8.113216646696236	4.41551732985441	H -2.92117030565338	-1.38720286513321	-1.37044879501974
H	2.45375295879632	8.74077094183675	5.74608103603783	H -0.82596462313385	1.74761038422669	-1.406635663871361
H	3.27350354471164	7.23097623886702	7.54176446383748	H -1.14774455168573	0.25687726054745	-2.2953703027843
F	2.17604198481449	4.99517205078987	8.15570267416047	H -4.04574610746947	0.18719119529708	-0.64668160063390
F	1.36973219355829	3.53211931895201	4.41513197723299	N -4.49080089777002	2.57573700965114	1.66410410626990
H	0.47452957380749	1.95962090241150	2.60267942635698	C -4.25753918526484	3.66118552362187	2.25188897362140
H	-1.71387597440566	0.78756737578027	2.72282951230413	C -4.91514571562199	4.05788248311572	3.50471606268604
H	-3.16911208840852	1.08462270843224	4.71365133806867	C -4.58897414755812	5.27604814381680	4.09206894298450
F	-2.59510584665781	2.57448534522286	6.71149250347155	C -5.19325927725285	5.67171141116686	5.27545817034032
N	-5.15787159582953	1.68589407058412	1.79465354537412	C -6.13081227321779	4.84708249711548	5.87765588189189
C	-4.41014949645915	2.58928745196393	2.251306533805105	C -6.46246695879103	3.62830344480929	5.29544579625217
C	-4.86317323727023	3.61398404279898	3.76201418692457	C -5.85921389096805	3.23428184636949	4.11575337310983
C	-3.93436149808400	4.49004396510732	4.69705747402789	H -3.85544252875437	5.91887843270772	3.61881625333967
C	-4.32570099651681	5.43657687629489	5.07754567114406	H -4.93365602201652	6.62026073520660	5.72625065806744
C	-5.65611299101043	5.51957786739328	4.52201134942401	H -6.60540756550146	5.15206613954013	6.80115168394268
C	-6.59259212733193	4.6545492052323	4.72439885712429	H -7.19538339687584	2.98711527545852	5.76714988613575
C	-6.19867259186657	3.70585095604162	4.81571805994936	H -6.10848872918417	2.28964742896840	3.65057853456750
H	-3.59207851723814	4.2245117011366	3.46444722838235			
H	-3.99207851723814	6.10420873604793	5.12760685806606			
H	-5.96557966784231	6.25716143198645	5.80659491701550			
H	-7.63207239003496	4.72439885712429	4.81571805994936			
H	-6.91547512254457	3.02555116844151	3.15488690155483			
C	-3.67504471802236	1.43984247937004	-1.670784441778515			

76

B(C6f5)3 + DABCO+H-Bppm (3a + 2•1)

C	-4.09460913584472	-0.75494867034863	-1.33151438349824
O	-5.284755110628433	-0.13040993626455	-0.89188779035921
O	-4.69938022089790	-1.56769499294770	0.81045724984283
C	-3.58397892125555	-1.54559190264443	-0.05961212839335
C	-3.13340802880135	0.32684027132122	-1.82174194743832
C	-4.40225169186110	-1.65174709963081	-2.53416965032555

35

C

3. Publikationen

C	-3	15328234385996	-2.98087872028502	-0.34616324921631	-5.54036564305677	3.32380672713021	2.61065562369311
C	-2	42459683179751	-0.85072028788785	0.65706708505003	4.79983063860145	3.42189653658900	1.43843125344564
B	-5	64974940984075	-0.58574714318295	0.40395962724871	-4.83445103893412	4.53941666296312	0.62731073029417
H	-5	92088374749202	0.30772429147191	1.21865407562134	-5.60869701648605	5.62270462800716	1.00476491122432
N	-7	18289918710072	-1.35847622796727	0.324494533250715	-6.3424353226101	5.57850320208531	2.1779789135873
C	-8	174721646657515	-0.398773865533815	-0.213390685499469	-6.30179977486074	4.43563783657445	2.95159167211727
N	-9	51773158047838	-1.09197219297889	-0.31804157175584	-4.21578863016196	1.25153900977934	3.76069259160385
C	-9	47526132533349	-2.40229818011339	0.30950004177379	-2.98669307119172	1.89869907210393	3.85013972777852
C	-7	58504943242309	-2.2510789475454	1.67588888465477	-1.80230219468709	1.22653787852778	4.07655389742392
C	-7	20195769526027	-2.56262862127845	1.69316446570490	-1.82678305943151	-0.15026949560065	4.21386844223053
H	-8	58459907105886	-3.24769430552447	-0.41404637958171	-4.19233197342296	-0.83583088743955	4.13685098485901
H	-2	9322466420444	1.07999150188439	-1.06325537986142	-5.80271012239959	1.06358728248264	6.20017536550789
H	-3	56760430303508	0.83995557979700	-2.68098944171832	-8.07198498649836	0.17854409825906	7.30662104721251
H	-2	18134022893195	-0.09917300302164	-2.14285814489236	-10.36902627789277	0.19878850031834	5.87886822736160
H	-5	05054160979279	-2.49306230324591	-2.29587565424048	-10.39016437003050	1.14513112219206	3.34320125870693
H	-3	49079646705189	-2.05994418745148	-2.97313147398666	-8.14665979436137	2.09646503176374	2.25504096314053
H	-4	89915030545057	-1.06017970732523	-3.30463018172362	-4.13033544660372	4.58976169708884	-0.49378448046947
H	-3	95112030955025	-3.57935206024341	-0.78408984751492	-5.64234952160117	6.70468014689875	0.24800199127663
H	-2	85186819686546	-3.467711356645301	0.58223684873000	-7.06975015082997	6.62547583933914	2.54279308334281
H	-2	9975189413718	-3.01318232549914	-1.02532444170180	-7.005112603367470	4.43571869143884	4.08146137737599
H	-2	6839490678100	1.5715519582879	0.97916323597199	-2.92337108558121	3.22340519417218	3.75570272660447
H	-1	53380678452154	-0.78569802470546	0.03164290161342	-4.03170162998831	1.88045660164966	4.16773952933765
H	-2	15392060978460	-1.42770573676654	1.54218597662156	-6.65269901577684	1.88045660164966	4.16773952933765
H	-7	80689535901072	-0.05051309158122	-1.177904897910334	-0.70188976902204	-0.81244435912080	4.41435585842135
H	-8	19369393789744	0.46010808227347	0.45348326889072	-3.03760895564463	-2.15509604284546	4.26045884838808
H	-9	85114681793117	-1.21561784418149	-1.36097622629521	-5.31835353195916	-0.82992612895486	3.88768694355674
H	-10	32454772870478	-0.48840198300635	0.162429033292667			
H	-9	14012544569059	-3.20614578700711	2.19638958218906			
H	-9	7053523281785	-1.54616955883516	2.18948221741314			
H	-6	88617225545859	-2.52580332010699	2.02387578049457			
H	-7	44633616897712	-0.89679597511829	2.34349608037907			
H	-6	38551427746604	-3.21270074872311	-0.22066887366863			
H	-7	00169221665042	-2.23703120250453	-1.55186316538922			
H	-8	50489083347269	-4.20239646615598	0.10994009518383			
H	-8	9919781918804	-3.46445828988085	-1.40337492164766			
B	-5	53474781166654	2.03784998208914	3.49632764555326			
C	-6	87199564213397	1.57276649149586	4.16778180456609			
C	-6	070379048994	1.08408390763017	5.46773807969059			
C	-8	1315411086708	0.63078044368179	6.06132257255044			
C	-9	25181171052964	0.64716014839300	5.33546541785647			
C	-9	26081664157076	1.13799965766611	4.04154319018102			
C	-8	08560577625071	1.61387892327186	3.49366854061113			
C	-3	91199127514853	-0.59102034040122	-0.94359892779229			
O	-5	30222927816343	-0.37806114544075	-0.78595949126635			
O	-4	62360144165985	-1.51660884503355	1.09258513144188			
C	-3	59817279652329	-1.69957364469350	0.12367891546688			
C	-3	17764150947076	0.72315757261327	-0.67170885886002			
C	-3	62966694306600	-1.00815666208797	-2.38005879563640			
C	-3	66863651613575	-3.12267629065982	-0.43393560524796			
C	-2	23926390605415	-1.54141194628827	0.79169855949070			
B	-5	65184118244764	-0.69594927469709	0.55228147883482			
H	-5	95298193705248	0.27940308687135	1.32668934701518			
N	-7	13343285740415	-1.48343044355739	0.48625229765307			
C	-8	11717866471528	-0.58347726691528	-0.17344533846408			
C	-9	52969628304277	-1.18483417084990	-0.03009571651907			

76

TSI (3a)

3. Publikationen

H	-2.39920358254175	0.85266673371986	-0.51127914323483	-10.19580190468063	1.02310146206807	6.36322604010628
H	-3.47914133013287	-1.80404425609838	-1.80404425609838	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837
H	-2.08538752329290	-0.87130939739811	-2.41599236661356	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187
H	-3.46602457892247	-0.04940337874200	-3.12606217257212	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267
H	-4.01581650486964	-3.46870278394558	-1.45065678009645	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779
H	-3.15940649160822	-3.98087366448783	0.00455583077342	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144
H	-2.46605469931356	-3.21792027348824	-1.31134665361850	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548
H	-1.36969111538287	-0.62820023599886	1.41841181033516	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420
H	-2.14271843790903	-1.41105204323399	0.28113514248205	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092
H	-7.76796627111647	-2.35393043530236	1.55054609659534	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047
H	-7.61737537471921	0.35594697957383	-0.57680317704954	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618
H	-10.04094232207749	-0.86947463282841	-0.98827932393433	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682
H	-9.83422141751032	-0.14320663080347	0.59532154510844	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816
H	-8.97024319889413	-3.17761353646280	2.27545541430295			
H	-9.377044488396939	-1.48528200543146	2.48692175590581			
H	-6.71325576409000	-2.53943498031533	2.06515181920631			
H	-7.15409164678247	-0.83986951737841	2.09540376017739			
H	-6.86745212798948	-3.76371849689240	-0.01652714141946			
H	-9.16926192676477	-2.91650843524034	-1.53724379404646			
H	-9.48838654440907	-4.19618753848157	0.117958852902426			
B	-5.74567927100376	-3.18586947369203	-1.28059198704651			
C	-6.94949656925211	1.52938914623893	2.67807390091507			
C	-6.80261068879040	1.38851758624601	3.78177501865761			
C	-7.87101321321325	1.29544871734299	5.15822769373079			
C	-9.16214378388022	1.17368559856456	6.03280746524026			
C	-9.36305020055063	1.15028519913700	5.54110194626062			
C	-8.26580763994839	1.26213051781290	4.17922202295612			
C	-5.79745322745290	3.05220288277014	2.10941672139366			
C	-6.06141091498652	3.38165514100355	0.79295248363097			
C	-6.16788377658589	4.68616913337774	1.22979327602836			
C	-6.01429956439332	5.72844742993440	2.56050249252627			
C	-5.75556049699003	5.45108049550620	2.56050249252627			
C	-5.65673420910694	4.13392165431688	2.96534559201380			
C	-4.29374803278728	1.02174395986841	3.22140592205519			
C	-3.09730642253923	1.71402549587055	3.11903155528817			
C	-1.88526542300475	1.21993635111323	3.58201409369341			
C	-1.83524729944126	-0.02829426539796	4.16877224629905			
C	-2.99756317826043	-0.77028730907390	4.26979938357552			
C	-4.17851513581150	-0.23824318100459	3.79252907442356			
F	-5.59353998717846	1.31983167063312	5.71716589276525			
F	-7.66782212724554	1.07706217387025	7.34280699129688			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.91304670954816			
F	-10.59867245928339	1.23489748869499	3.67823376303837			
F	-8.53660937539638	1.52525719722241	2.03659347025187			
F	-6.22858894264092	2.42667632006654	-0.13826821050267			
F	-6.41965232274285	4.94202373024659	-0.94514535718779			
F	-6.113044674335291	6.98639256496917	0.81425818659144			
F	-5.6047141240145	6.44994631386167	3.42506797488548			
F	-5.39722739776948	3.91267484847743	4.25537183765420			
F	-3.04676958445742	2.91639658445742	2.53980874864092			
F	-0.77022364954698	1.93551145918650	3.45942554967047			
F	-0.68269228262132	-0.52139439643173	4.61027754792618			
F	-2.96071044880726	-1.98957020251964	4.80539874841682			
F	-5.26701648407769	-1.01277219396515	3.9130467095481			

H	-1.58672721361800	-0.02847390983815	3.50337807676833	5.89262208291646	7.23970439305894
H	-0.55963300262608	-0.97348725008777	2.42961601104860	5.17915336826895	3.32031576001822
H	-1.75346924933072	-1.77503981226087	3.43833327628845	4.27019764277244	1.49610632460049
H	-6.07650071358941	1.39408466272585	-0.50978921932013	1.652228230027407	1.45604157465215
H	-6.61204122980109	2.13204909206698	0.98910234083674	-0.05530183719709	3.28891446356258
H	-8.36038556748026	1.04983263389230	-0.97891643597017	0.83633740604781	5.11181951898537
H	-8.83181383627273	1.44118240180665	0.66221283235793	1.72125740622710	2.63880153030777
H	-8.34532419131934	-1.86036495907944	1.96185499986782	2.56314172630898	3.41417615778353
H	-9.07815583959034	-0.30430590277173	2.29302945271915	3.58402116867174	4.37616647887688
H	-6.36320831298788	-0.98615465599214	2.90417547379305	3.43469750903988	5.62446128951964
H	-5.59383578733344	0.63930265210856	2.90760264884487	3.45066265685608	6.5531155545205
H	-7.03612273985012	-1.91380735746030	0.81841061395553	5.58914586314076	6.23650218417561
H	-7.62553631297263	-0.86115974318378	-0.54806430078792	5.72936637959791	4.98984127560129
H	-7.41596819561138	-2.40823925450857	-0.25059319762021	4.73089581912038	4.04746493190992
B	-0.75839729933702	-1.10963253390198	-1.40835797017922	2.56119991396180	5.84620574685480
C	-0.16410903339375	3.20138558352388	6.9048058644291	6.38574210288269	6.96305179491870
C	1.14613462169281	3.49610009634286	7.24802644829286	4.35417514976348	7.51370056579591
C	1.68596735839987	3.24130286079709	8.49567782062301	6.62959815865437	4.74921153440308
C	0.89117466924806	2.67292599674059	9.47381363628853	4.84094958438219	3.06616099426040
C	-0.42604957929366	2.37584579188520	9.18622589153716		
C	-0.91840989435952	2.64503899132898	7.92095305183097		
C	-1.41149140726717	4.93955597528687	5.21185017981296		
C	-2.1859609022805	5.19723937152988	4.08986492167593		
C	-2.85342979805538	6.38182323751858	3.85833884109082		
C	-2.77559238720098	7.39286554852713	4.79661675236645		
C	-2.01643882810600	7.19509975896251	5.93111468298922		
C	-1.351156012636427	5.98983174793941	6.11363086555962		
C	0.35095699480718	3.04374067725854	4.28961551502421		
C	0.92931594717933	3.87368315853984	3.34496215759671		
C	1.83010022325163	3.42881373040629	2.38955265905336		
C	2.19993545140240	2.09850857570463	2.36744871436963		
C	1.66512012890237	1.23422101202998	3.30483958619765		
C	0.76552719346562	1.72110118666633	4.23481865206298		
F	1.95118162806867	4.07888467162993	6.35635173237300		
F	2.95265559394411	3.54336294215716	8.77036397468872		
F	1.38755418394479	2.42254671631033	10.68173334966230		
F	-1.20558267792798	1.83713956275644	10.12425113864582		
F	-2.21421948360069	2.34082842699063	7.72239919674036		
F	-2.33121774390534	4.24871027116559	3.15106780920659		
F	-3.59483551444089	6.55158594747181	2.76023693570659		
F	-3.43832758068141	8.53283146665688	4.61187175410179		
F	-1.935395988188310	8.16130177021587	6.84389450464811		
F	-0.64215411247453				
F	0.64612897979090				
F	2.34775746638112				
F	3.06138066121524				
F	2.00880484432902				
F	0.27484134354564				
N	4.77695568091106				
C	-4.85051922996197				
C	-5.00496972963522				
C	-4.40029400882800				
C	-4.53262519807233				
C	-5.25870707966394				
C	-5.8614908279612				
C	-5.73542865897177				
H	-3.80597312467904				
H	-4.04845283765205				
H	-5.34658227297110				
H	-6.40891995336392				
H	-6.17569945186680				
H	-2.84176314317907				
O	-4.02912252521127				
O	-2.45728646120073				
C	-1.95055654857555				
C	-2.22274984508996				
C	-3.20633153629178				
C	-2.09058482963104				
C	-0.46901628309113				
B	-3.67680212656592				
H	-2.68807826008487				
N	-4.90772756978937				
C	-6.19791413230373				
C	-7.27810816098519				
N	-6.81207491130827				
C	-5.70598733980803				
C	-4.61366203517401				
C	-5.08824871816124				
C	-6.34025825185481				
H	-1.92134241026526				
H	-2.95055035636622				
H	-1.34459665310199				
H	-1.33288588709646				
O	1.30668437134592				
O	0.1426085255591				
C	0.21872986788461				
C	2.72746052553461				
C	1.06478290068493				
C	-1.14946527507330				
C	0.56386729303682				
B	0.83789378520106				
C	3.02361077686432				
N	-0.10233242899135				
C	0.64800482653551				
C	-1.58760241017964				
N	-0.22352169638867				
C	-1.60192527388344				
C	-0.59439996077077				
C	-1.29394316253053				
C	-2.07564353956115				
H	2.98892967805471				
H	3.4686951177913				
H	2.82592173414926				
H	-0.23998840046442				
O	0.54748023475618				
O	1.75111031128048				
C	0.42075247622661				
C	-0.14298761566563				
C	-1.69181549612782				
C	-0.24580948848131				
C	0.46751227929002				
C	1.83287872543347				
C	4.67141015601044				
C	2.41786257208171				
C	2.45683176027631				
C	3.11509557801150				
C	3.27683165780985				
C	4.21722114972201				
C	3.79710099465385				
C	1.54070176585511				
C	1.99611867050508				
H	0.87061134466050				
H	-0.47708056985885				
H	-0.78121933348731				

89

TS2(Ga)

3. Publikationen

H	-3.76557764408891	0.13865138894996	-1.81609823875472	1.02334894334369	8.85610280830449
H	-2.31175534574167	1.00359348412514	-2.31325981399985	2.09555429373477	6.44590046485042
H	-3.82005411986452	1.87756088125680	-2.08184661538606	4.60906944272090	2.9021835180303
H	-3.12583518917046	-1.45085619924048	-0.39891076363110	7.23768309304003	2.45889459351894
H	-1.61106730792627	-1.90397720933239	0.37918245059593	8.95969570787646	4.54275137284373
H	-1.59855196551411	-1.16935543324022	-1.21858458777030	7.99527004321811	7.06901346506672
H	-0.27175376624173	1.46358017049342	1.05088149829210	5.38784805967215	7.52495063377971
H	-0.07442069993819	0.72067658508646	-0.53817085736402	4.05977773307614	4.39537018740608
H	0.09642549271553	-0.25282294828005	0.91309341009877	2.41067539652609	3.23280357923505
H	-6.44448787860291	0.89073169183820	1.460390192525841	2.87870111124611	2.87870111124611
H	-6.04912392342577	1.58663736860711	2.96691292921418	-1.15367419749958	3.73125078429699
H	-8.19473598255747	-0.22101775968794	2.52274839423328	0.48659615225316	4.91817448364512
H	-7.53531065550482	0.17371543126014	4.09850870933575	1.993062611133001	2.87319230650373
H	-5.30451858034652	-2.61574294469043	4.26376093287749	2.97634588690997	3.50701047420251
H	-6.07584767147189	-1.36365931951368	5.21545060304319	4.29723649738357	3.57493604974319
H	-3.62043061961608	-1.03795062526970	3.78845854510170	4.93344183165644	4.77818112049601
H	-4.58635629355082	0.26570044183489	4.46248983613835	6.20726116357049	4.76314318609864
H	-4.18173916667795	-1.89075117782172	1.62162898388661	6.84893214147771	3.55556884472043
H	-5.17411108214579	-0.94428995086491	0.51379471938021	6.20819954806141	2.35557309186123
H	-6.11280223352502	-3.13989851710634	2.07596548328094	4.92780865798740	2.35881540927617
H	-7.1473427517860	-1.97964754896192	1.26718112487666	4.43694833637769	5.71519314888039
B	-1.60865193306176	3.26938134918182	5.38586827183623	6.70614735816911	5.69698189368062
C	-1.92428662660107	2.67913223507612	6.85630246992146	7.85412845160227	3.55018848119152
C	-0.89679218114876	2.62924845512202	7.78535664447824	6.71054586858706	1.41578231788108
C	-1.03267853460143	2.07453362124606	9.04318907605035	4.41911291336931	1.43122382171918
C	-2.25102518233881	1.52971197315264	9.40986833789600	-0.17646831655418	0.20550936856153
C	-3.302618381895959	1.55101062202058	8.51541259039415	0.17903606502075	0.36299812400467
C	-3.11872879183108	2.11939993552855	7.26636645767450	-0.07228459702475	2.49837998426463
C	-1.49497889826043	4.86672705036757	5.23284806591457	-0.68974189272329	1.63540972622969
C	-1.40381719984117	5.42088990364745	3.96254782977503	1.05993567560125	-0.24662641676142
C	-1.45994666674425	6.77385973925736	3.70274903577904	-1.22933587188272	-0.88992356647316
C	-1.59851441946217	7.65254090461652	4.76215635710422	-2.20990492719276	1.792664379694626
C	-1.68397579628435	7.15627022703803	6.04732189673321	-0.27393276645562	2.0405889102330
C	-1.63612607027319	5.78712235374995	6.25950885039787	0.51982115552744	1.73141997531152
C	-0.49520854045363	2.35758569346631	4.66020426403225	2.47007738965057	2.61810947427264
C	0.74959978855621	2.79103699618293	4.22973988307565	-0.19777006650863	2.11872158108603
C	1.67504360460942	1.94921685875932	3.63567670008309	0.32245600679841	1.18606711608201
C	1.36909828938574	0.61213113157605	3.46513343044764	-0.19694282380247	1.62281122517783
C	0.14815408407205	0.13098551084470	3.89462465888343	-1.19335498907892	2.67265911596016
C	-0.74316581942447	1.00521250452302	4.48284240189330	-0.56075110851430	3.84957685415079
F	0.28934291586103	3.14628033512282	7.46478697857962		
F	-0.01752486819097	2.05680034867572	9.89911994168275		
F	-2.40737505505669	0.99042727328526	10.61217125395657		

89

B(3a)

C	-6.42144985496074	0.13896401638114	3.50831501749296	3.425844460987299	4.09528451813241	3.50006250133615
C	-5.99750809419133	-1.67235624177450	1.99918715052387	2.2970407015052099	3.61293398583379	2.85786306691980
C	-7.42129662648551	-2.23478894801986	2.21993921162913	1.10260877167562	3.57045159061561	3.54840665214606
H	-2.16582173900024	1.86426669457640	0.48743169601727	0.60163324263887	1.27956722258329	5.51296533868732
H	-2.60186992358694	1.45117538080926	-1.15873478453175	-0.92540359651382	-0.91021126438441	5.56767584629127
H	-1.10722810177233	0.82787468856515	-0.46571551322893	-3.477080525199504	-0.68220106709801	5.71251024503559
H	-3.44704628689711	-2.09901920778410	-0.70036553787729	F -0.25629423377210	1.75796233004798	5.84817642837980
H	-1.79708359759061	-1.5743763452986	-0.9994727901076	F -3.26658996004069	3.95230636928648	5.81718976870485
H	-3.53996028410794	-2.63113393343862	1.44202081990851	F -0.08022480057822	6.08835770504438	4.49568627445170
H	-0.99541227068091	0.80583210640122	2.10866581253911	F -2.05187162265944	8.85545770729271	5.70665794977350
H	-2.49383668941655	-2.46669875213533	2.84818690993597	F -2.21802581317414	8.74623600587452	8.23021519129389
H	-1.79708359759061	-2.71166187170353	1.25122608609453	F -2.18022480057822	6.38370725119136	9.53012390563489
H	-0.37230821166878	0.80583210640122	2.10866581253911	F -1.43299469309669	4.12262342155397	8.30098512255881
H	-0.85010138177285	-0.64225484780513	1.32371536643932	F 2.08181023788728	4.91044130369991	6.72408279293960
H	-6.79437622130816	-0.70175383958972	3.00846154225620	F 4.43489289634656	4.98732233560855	5.42057193178047
H	-6.99652515188954	-0.01160333885046	0.18549129500975	F 4.58012481566651	4.13514402822802	2.85915168462984
H	-8.98209552902150	1.40792954925250	1.19827943786890	F 2.37567208935081	3.20346178525782	1.60067412388682
H	-9.07566206382889	-0.63699990569150	0.77616675757860	F 0.02579024231981	3.12093892873765	2.90581161506697
H	-7.61262271686980	0.61788544682092	1.99543901248507	N -4.81348907338504	1.97737136458505	2.00866840723839
H	-8.47559329071097	-1.32345901693408	4.61765990411151	C -3.93323141516671	2.77743134794015	2.41289303178441
H	-5.61726266419496	0.15637470329042	4.24996251538139	C -4.19399022446665	4.21218065408277	2.64398903164260
H	-6.49203167101612	-0.1832723087108	4.16482628683133	C -3.13296211278491	5.08677458899654	2.85657581129331
H	-5.29261082044726	1.22302600434620	3.57240194848267	C -3.35990975065620	6.43903252026414	3.06723939145069
H	-6.1005432662805	-2.04487462818987	2.74067277684786	C -4.65718250531008	6.92674202056034	3.08013822873848
H	-7.40570446077414	-3.04000704721889	2.9570797847426	C -5.72385329831822	6.06042452982916	2.86966264331707
H	-8.1968961015456	-2.66056851902932	1.29671325823726	C -5.49343697981558	4.71531328621359	2.64684800160348
B	-0.38144363863363	3.98723137684515	5.62281519370907	H -2.11838979123122	4.70589011456337	2.83092838312064
C	-1.26621714176264	2.71428579495780	5.64274114469097	H -2.52684884407740	7.11319905962795	3.21335101645960
C	-0.71590105348317	1.43510415142727	5.57106026881494	H 7.98016333949568	6.44067437328993	3.24877144125384
C	-1.48532892857664	0.29132251292261	5.60578972264982	H -6.73715799451542	6.403283009334479	2.87653464403661
C	-2.86173872024749	0.40548367906188	5.67880261358155	H -6.31417950667969	4.03283009334479	2.46964957203407
C	-3.45259764318671	1.65352260354088	5.75482589625842	B(C6F5)3 (3a)		
C	-2.65568806332084	2.77964939726842	5.74473938709483	C 0.72710441729676	1.89627655954310	0.00071757521447
C	-0.82793815510068	5.28920922648493	6.35624719711501	C -0.22208157233257	1.30182725636679	-0.81414684280663
C	-0.73034887767496	6.52644599264503	5.73749984329722	C -0.35656294935482	-0.07239652844938	-0.79399932292916
C	-1.15263090744474	7.69426948905170	6.34179209074716	C 0.44153448556674	-0.887272754376671	-0.00131269429041
C	-1.65603479250579	7.638578380780234	7.62975634433722	C 1.38839906470199	-0.25252915780669	0.79235592651969
C	-1.74635603446747	6.42504987299851	8.29270062927825	C 1.53589266363866	1.12031824321683	0.81433988416316
C	-0.98102060773001	4.00960817407484	4.857272787525212	B 0.28238318701854	-2.43586416167901	-0.00189490516875
C	2.13035279249826	4.49692383190040	5.46064181975395	C -1.13851242189300	-3.07236531642168	-0.00408522203394
C	3.3489901702304	4.53619855282915	4.81019039050927	C -2.1626952526213	-2.570665101291316	0.78863226913663

34

3. Publikationen

C 0.80824789547027
 C 1.96879666367834
 C 1.73245980048625
 C 0.51209875830903
 C -0.44866896971569
 F 0.43012711922644
 F -0.17823727646576
 F -2.66070453685705
 F -4.53796866674510
 F -3.9503881603256
 F -1.9092947641027
 F -1.81880601814621
 F -0.20723268242762
 F -0.66911764493417
 F -0.72905801318122
 F 1.29593633862259
 F 3.15034988174243
 F 2.67385540378818
 F 0.27933883827179
 F -1.60262773827635

0.80824789547027
 -0.00730888109813
 -0.82126648617785
 -0.79854749951309
 0.00027026060762
 -0.79172067226313
 -0.81109128420789
 0.00386015402897
 0.81710075662145
 0.79416649336900
 0.00164080452215
 -1.59646573042365
 1.59690182299275
 1.595192444889564
 1.59791894421093
 1.59264029897486
 1.59094006345186
 -0.00884911489671
 -1.60558900200399
 -1.60132657626424
 -1.5926953160139
 -1.59299781813520
 0.00553195352746
 1.60079503477992
 1.59607966168185

C -3.42530516249342
 C -3.69174383593457
 C -2.70105624752320
 C -1.44374236067854
 C 1.54380113182212
 C 2.64911877601557
 C 3.77155072531198
 C 3.81062147545737
 C 2.173365386339065
 C 1.61884889496192
 F 0.86183984706403
 F -0.98342695082390
 F -1.26325902951178
 F 2.16425987020082
 F 2.43325355349510
 F -1.92739456381914
 F -4.37644126800363
 F -4.89609210400809
 F -2.96884220317794
 F 2.62913343432209
 F 4.80233885385157
 F 4.87990443494778
 F 2.78514590128762
 F 0.60564896611422

2.54103700970402
 1.850200912228283
 0.55437982659590
 -0.03078503837253
 0.69776804567359
 1.39211330700866
 0.47272614630538
 0.84799222360608
 2.16134123530193
 3.07494775299126
 4.31930531928703
 6.97482275694991
 8.54218167545246
 7.39675285783385
 4.75428719502460
 3.77969172652352
 2.41777305713567
 -0.12877692320459
 -1.28714937528566
 0.07244790656555

34

B(2,6-F2-C6H3)3 (3b)

B -0.83670916726869
 C -1.43508568480191
 C -0.70476009172093
 C -1.20248799671792
 C -2.51265061307567
 C -3.2986267212694
 C -2.73791244419209
 C -1.09559328557708
 C -1.43192307574814
 C -1.67757100820017
 C -1.56389991134791
 C -1.22197681033919
 C -1.00736520456519
 C 0.02089970770322
 C 1.20808818757108
 C 1.99457140560180
 C 1.56740295897072
 C 0.38776443622679
 C -0.34509044085607
 F 0.56473088317516

2.95323438108243
 2.31730539127711
 1.46282249227412
 0.89299225792720
 1.17253652583934
 2.0088829759483
 2.56345810144735
 4.45569947033365
 4.89937095738320
 6.22098475195372
 7.16443631650339
 6.78991179403147
 5.45053639197407
 2.08758279798880
 2.54789595080718
 1.8026237754332
 0.52814533609898
 0.01246321626721
 0.79922789437362
 1.20691255777372

4.460469844522233
 5.08433225846536
 6.60273963856924
 7.39408602975701
 8.66257661773274
 9.19278243721157
 8.44773938861507
 7.18370114908914
 4.99699357648447
 3.79088869586208
 6.41330142727671
 7.21492362218850
 6.62796892014531
 5.2482593022036
 2.00493791656519

5.48864066553423
 6.77856853968988
 7.59677460434315
 8.75105988412690
 9.10670761794090
 8.32956017332757
 7.19692595963731
 5.16841592993177
 3.89468400639456
 3.58185333819182
 4.59091702441248
 5.88095549074153
 6.13533284617702
 4.51810666339396
 3.96038101257712
 3.10549102063305
 2.76711527209585
 3.28079860243868
 4.14604836761136
 7.26698211369620

35

[H-B(C6F5)3]-([H-3a]-)

H -2.48675058729076
 B -1.48802002286598
 C -1.74394488926653
 C -0.82063625224791
 C -1.10650733618032
 C -2.36631156140984
 C -3.31865905602006
 C -2.99101431298781
 C -1.35460937239910
 C -1.60696563001959
 C -1.5640386870750
 C -1.25215359331410
 C -0.98273010561148
 C -1.03252980470721
 C -0.26360477789049

2.49872590604935
 2.78190974994597
 2.24826312941845
 1.58700892688570
 1.10836970882648
 1.29902281053545
 1.96752924346902
 2.42411440365141
 4.40382251634066
 5.0469517110196
 6.41330142727671
 7.21492362218850
 6.62796892014531
 5.2482593022036
 2.00493791656519

2.49872590604935
 2.78190974994597
 2.24826312941845
 1.58700892688570
 1.10836970882648
 1.29902281053545
 1.96752924346902
 2.42411440365141
 4.40382251634066
 5.0469517110196
 6.41330142727671
 7.21492362218850
 6.62796892014531
 5.2482593022036
 2.00493791656519

H	-0.57761109211407	0.24926403590084	9.35401427409237	H	-1.79219298413464	6.86155099910069	2.64915516286129
H	-2.92743930391284	0.73194780005798	10.00298569149022	H	-1.22516967294126	8.31975695512713	4.59513694361779
H	-4.32420975579757	2.22694841553275	8.59231526867132	H	-0.70698303454075	7.25599923028149	6.79080152012380
F	-3.50414805076328	3.35415199366557	6.43950169857939	F	-0.69669193910376	4.76991306659674	7.23574256710865
F	-1.56099948873104	3.98925332682432	2.92449009691851	F	1.31720606821335	3.75573495111841	4.46237621301396
H	-1.95193063358909	6.50037655466434	2.57433190618446	H	2.94803494849850	3.17768216558664	3.17768216558664
H	-1.74433961894246	8.20725563254495	4.36856978656176	H	2.50900438994247	-0.01434121338988	2.40809997960768
H	-1.12156019830653	7.51787129723494	6.67368147023018	H	0.29767864608820	-1.05803145188397	2.91323948470958
F	-0.658893388229111	5.09389860751273	7.37533628736794	F	-1.58958723683926	0.0805813954311	4.16338936775842
F	1.63127498174547	3.76914247177223	4.30034738287759				
H	2.91706833804351	2.21169177944122	2.71807069583152	22			
H	2.16286670928602	-0.07232118015648	2.09307152385425	BE3			
H	0.04054633801960	-0.97668691245175	3.01725884394319	C	-2.62462558524916	-0.45982063911717	0.00086201851363
F	-1.49138020435747	0.30698191296162	4.62567990150189	H	-2.59205625233247	-1.10999605288523	-0.87458615535630
				H	-2.59139549986488	-1.10711103260523	0.87842826380333
				H	-3.59908529709057	0.03035139560284	0.00041673099190
				C	-1.47951441429726	0.5462331949494	-0.00119147160711
				H	-1.57767094146749	1.22686228441813	0.85533275337629
				H	-1.57780109900503	1.22338148164945	-0.86050257540986
				B	-0.00003907649515	0.00023825770205	-0.00098517242061
				C	1.21267631358468	1.00824661674029	-0.00010317805360
				C	0.91465428153329	2.50311754061656	-0.00067387231200
				H	0.33701961206072	2.79921289451921	-0.87753876806740
				H	0.33627331323895	2.79972059316546	0.87552701038892
				H	1.82675309868856	3.10138966278323	-0.00045131056847
				H	1.84877124572356	0.75383051235148	0.85856511919932
				H	1.85056234416563	0.75346609203789	-0.85729933629097
				C	0.26659869269145	-1.55407873898002	0.00052795201200
				C	1.71017829404367	-2.04349745484265	-0.0008001074975
				H	2.25671440666841	-1.68959187412438	0.87529038674319
				H	2.25494713241498	-1.69243390369677	-0.87769681855868
				H	1.77226468282740	-3.13252694812063	0.00161194951629
				H	-0.27332991192763	-1.9798345453072	-0.85606033781595
				H	-0.27153335691164	-1.97698212817873	0.85974136066584
				23			
				[H-BE3]-			
				C	-2.33699222260755	-1.29166870996126	0.28976389001891
				H	-1.85923664720422	-2.24874682408144	0.06374567396916
				H	-2.35680698091968	-1.20592884282651	1.37950807906870
				C	-1.56242044769696	-0.112520799319542	-0.32129620314232
				H	-1.59745685230292	-0.21634932126985	-1.41849481669663
				H	-2.11609867711445	0.79739571260568	-0.095559019025722
				35			
				[H-B(2,6-F2-C6H3)3]- ([H-3b]-)			
				H	-2.47286482609787	2.50430327651770	4.46823203667910
				B	-1.47180924836339	2.78778309328123	5.09401543843655
				C	-1.73592090155143	2.25587204376181	6.61276303110132
				C	-0.82647433264955	1.59896223575379	7.42839337968016
				C	-1.10241186517956	1.10613419032026	8.69443211695895
				C	-2.372635334496609	1.28475378569170	9.21464934708954
				C	-3.33022454991331	1.95005924524752	8.46624079183430
				C	-2.98196245970327	2.41004263319761	7.20755941007493
				C	-1.34020928841105	4.41040894917306	4.99899495328144
				C	-1.60012008447233	5.06798548256304	3.80285915331393
				C	-1.57191994789654	6.44017327149862	3.62130543367563
				C	-1.25470832525234	7.24332081438132	4.70491821352835
				C	-0.96896591814677	6.65936962700573	5.92680093649278
				C	-1.01304244353652	5.27748964297123	6.03090429060531
				C	-0.25164844928864	2.00300804376387	4.34917037984692
				C	1.00379017110445	2.51316384991369	4.05352280500627
				C	1.99817194039954	1.83420740481230	3.36620510943144
				C	1.74935211034841	0.53963175035871	2.94446594042142
				C	0.52369199865553	-0.04507433946240	3.21983179127702
				C	-0.42183933156566	0.69683587277911	3.90711453780206
				F	0.43298161523625	1.42114153255559	6.99087109970375
				H	-0.32752305492740	0.60107926345497	9.25619452823519
				H	-2.61465815183351	0.912401549959537	10.20178194525487
				H	-4.3304377322799	2.11585023874979	8.84469448498966
				F	-3.94117970588805	3.06281848140928	6.52711365052575
				F	-1.89862541587575	4.33091690789884	2.71799997333846

3. Publikationen

B	0.00472722902928	-0.00400697437438	0.18700616895633
C	0.88886762239413	-1.27981784754273	-0.37937450767840
C	2.29012032068134	-1.39372572847484	0.21825286378654
H	2.23335885536463	-1.49674784736467	1.30518377094626
H	2.88066282943528	-0.494444055301346	0.02353234233418
H	2.87108409708985	-2.24477661485107	-0.16164198063112
H	0.97759401830145	-1.21875615525837	-1.47560397996142
H	0.36703553794737	-2.22867069181666	-0.18965133438882
C	0.66519933416215	1.41984493405794	-0.32780693744962
C	0.06317776615845	2.66765456801953	0.31562346148252
H	0.50941215400932	3.60976481871145	-0.02988549270069
H	0.18121548659901	2.63035145702772	1.40190226655540
H	-1.01098549674673	2.73631529288555	0.12353373631515
H	1.7475138989828	1.43466829106701	-0.13539656050795
H	0.56907982829299	1.50652677375412	-1.42165279077377
H	0.02335313714636	-0.02580226537555	1.43536243315034
H	-3.37802782594468	-1.36645466472279	-0.05189851839554

3.3. Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids

In dieser Veröffentlichung wurden zunächst gemischtvalente Verbindungen in Computersimulationen als mögliche Polarisierungsmittel untersucht. Anschließend wurden Intermediate potentieller Kandidaten mit geschlossener Valenzschale synthetisiert. Diese wurden unmittelbar vor Elektronenspinresonanz (EPR)- und Kernspinresonanz (NMR)-Messungen in die Radikalspezies überführt und direkt analysiert. Zwei triarylierte Amine (**23** und **24**) zeigten in der Tat eine auf dem OVERHAUSER-Mechanismus basierende Hyperpolarisierung in isolierenden Festkörpern. Schmale EPR-Signale der beiden Substanzen prognostizierten eine gute Auflösung in dynamischen Kernpolarisations (DNP)-Experimenten und wurden, wie zuvor für α,γ -Bisdiphenylen- β -phenylallyl-radikal (BDPA), validiert. Darüber hinaus wurde die DNP-Verstärkung bei konstanter Mikrowellenfrequenz als Funktion des Magnetfeldes bestimmt. Die Messungen beider Amine wiesen Komponenten für den Festkörper-Effekt und die OVERHAUSER-DNP auf, mit einer 20- bis 30-fachen ^1H -Signalverstärkung. BDPA hingegen erreichte maximal eine 8-fache Verbesserung. Zusätzlich nahm die DNP-Effizienz der Moleküle mit der Rotationsgeschwindigkeit im magischen Winkel zu und so eine weitere Verstärkung erlaubt.

Die Ergebnisse belegen, dass gemischtvalente Verbindungen als Polarisationsmittel für eine DNP in isolierenden Feststoffen geeignet sind. Ursächlich für den OVERHAUSER-DNP in Festkörpern scheinen Schwankungen in der Energieaufspaltung der Hyperfeinstruktur zu sein, die durch Übergänge des Radikals zwischen den Valenzstrukturen, der Lokalisierung des Radikals an den beiden Stickstoffatomen, entstehen.

Die folgende Veröffentlichung wurde vollständig und unverändert übernommen von A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, und S. Pylaeva mit dem Titel "*Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids*" wurde verwendet mit der Genehmigung von Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, *60*, 15371-15375 und auf Deutsch als Angew. Chem. **2021**, *133*, 15499-15503. Es handelt sich um einen Open-Access-Artikel der durch eine Creative Commons Attribution License lizenziert ist. Die Lizenzbedingungen sind online einsehbar unter: <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Die folgende Tabelle führt alle Autoren und ihre einzelnen experimentellen Beiträge oder die Beteiligung durch Berechnungen auf.

3. Publikationen

Tabelle 3: Autorbeiträge für den experimentellen Teil der Publikation "Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids".

Autor	Beitrag des Autors
A. Gurinov	Quantenmechanische Berechnungen
B. Sieland	Datenkuration, experimentelle Durchführung, formale Analyse, Konzeptualisierung, Projektadministration, Review, Validierung, wissenschaftliche Diskussion, Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche
A. Kuzhelev	Quantenmechanische Berechnungen
H. Elgabarty	Quantenmechanische Berechnungen
T. D. Kühne	Quantenmechanische Berechnungen
T. Prisner	Quantenmechanische Berechnungen
J. Paradies	Fördermittelakquise, Konzeptualisierung, Methodik, Projektadministration, Ressourcen, Review, Supervision, Validierung, wissenschaftliche Diskussion
M. Baldus	Quantenmechanische Berechnungen
K. L. Ivanov	Quantenmechanische Berechnungen
S. Pylaeva	Quantenmechanische Berechnungen, Projektverwaltung, Fördermittelakquise, Konzeptualisierung, Originalmanuskript, Review und Lektorat


NMR Spectroscopy Hot Paper

 How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15371–15375
 International Edition: doi.org/10.1002/anie.202103215
 German Edition: doi.org/10.1002/ange.202103215

Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids**

 Andrei Gurinov, Benedikt Sieland, Andrey Kuzhelev, Hossam Elgabarty, Thomas D. Kühne, Thomas Prisner, Jan Paradies, Marc Baldus, Konstantin L. Ivanov[†], and Svetlana Pylaeva*

In memory of Konstantin L. Ivanov

Abstract: Herein, we investigate a novel set of polarizing agents—mixed-valence compounds—by theoretical and experimental methods and demonstrate their performance in high-field dynamic nuclear polarization (DNP) NMR experiments in the solid state. Mixed-valence compounds constitute a group of molecules in which molecular mobility persists even in solids. Consequently, such polarizing agents can be used to perform Overhauser-DNP experiments in the solid state, with favorable conditions for dynamic nuclear polarization formation at ultra-high magnetic fields.

Dynamic nuclear polarization (DNP)^[1,2] has become a widely used method for signal enhancement in various nuclear magnetic resonance (NMR) experiments. DNP NMR has allowed applications that were not deemed feasible before: from proteins in cells^[3] to atomistic studies of mesoporous materials,^[4,5] and to clinical applications of dissolution DNP.^[6] The idea of DNP is to transfer equilibrium polarization of electron spins to nuclear spins by pumping electron paramagnetic resonance (EPR) transitions of stable paramagnetic compounds added to the sample, i.e., “polarizing agents”. Ideally, the NMR signal enhancements are reaching a value equivalent to the ratio γ_e/γ_N (with γ_e and γ_N being the electron and nuclear gyromagnetic ratios), which is equal to 660 for protons, i.e., for nuclei with the highest γ -ratio. However, achieving the maximal theoretically allowed enhancement (or even approaching it) is still a big challenge,

notably, in high magnetic fields where the polarization transfer efficiency is expected to decrease.

Historically, the first DNP mechanism to be discovered was the Overhauser mechanism,^[7] relying on electron–nuclear cross-relaxation and thus requiring fluctuations of the electron–nuclear hyperfine coupling (HFC). In insulating solids, the Overhauser mechanism was deemed to be inefficient. For this reason, solid-state DNP has relied on other mechanisms, known as solid effect,^[8,9] cross effect^[8,10,11] and thermal mixing.^[12] However, quite surprisingly, in some cases the Overhauser effect is operative in insulating solids,^[13] moreover, the enhancement scales favorably with the magnetic field (increasing upon the field increase from 9.4 to 18.8 Tesla).^[14] It is worth noting that in the case of Overhauser DNP, microwave pumping is performed on allowed NMR transitions, which are easier to saturate, providing a possible solution to the problem of limited microwave power available at high frequencies. Since Overhauser DNP in solids is an efficient mechanism at high magnetic fields (used to improve the NMR resolution) investigation of this phenomenon and further optimization of the enhancement are of great interest. So far, Overhauser DNP in insulating solids has been reported for a single specific polarizing agent—the BDPA radical.^[13,14] Ab initio electronic structure calculations have shown that this radical is a mixed-valence compound^[15] in which the electron spin density is spontaneously hopping between the two sites, giving rise to fluctuations of the HFC and,

[*] Dr. A. Gurinov, Prof. Dr. M. Baldus
 NMR Spectroscopy group, Bijvoet Center for Biomolecular Research
 Utrecht University
 Padualaan 8, 3584CH, Utrecht (The Netherlands)
 B. Sieland, Prof. Dr. J. Paradies
 Department of Chemistry, Paderborn University
 Warburger Strasse 100, Paderborn, 33098 (Germany)
 Dr. A. Kuzhelev, Prof. Dr. T. Prisner
 Goethe University Frankfurt am Main
 Institute of Physical and Theoretical Chemistry
 Center for Biomolecular Magnetic Resonance
 Max von Laue Strasse 7, 60438, Frankfurt am Main (Germany)
 Dr. H. Elgabarty, Prof. Dr. T. D. Kühne, Dr. S. Pylaeva
 Dynamics of Condensed Matter and Center for Sustainable Systems
 Design
 Chair of Theoretical Chemistry
 University of Paderborn
 Warburger Strasse 100, 33098, Paderborn (Germany)
 E-mail: svetlana.pylaeva@upb.de

Prof. Dr. K. L. Ivanov
 International Tomography Center
 Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
 Novosibirsk, 630090 (Russia),
 and
 Novosibirsk State University
 Novosibirsk, 630090 (Russia)

[†] Deceased.

[**] A previous version of this manuscript has been deposited on a preprint server (<http://arxiv.org/abs/2103.00997>).

Supporting information (synthesis, sample preparation procedures, simulation results) and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.202103215>.

© 2021 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

consequently, to cross-relaxation.^[16,17] According to molecular dynamics simulations the spectral density of the fluctuations is peaking at frequencies around 100–700 GHz, providing favorable conditions for electron–nuclear cross-relaxation at high fields and thus to DNP enhancements.^[17] Interestingly, a similar mixed-valence behavior was reported even before the BDPA for a flavin derivative.^[18] Presently, experimental data on Overhauser DNP in insulating solids are limited, as the effect has been reported for a single polarizing agent. The goal of this work is thus (i) to verify the theoretical prediction that mixed-valence compounds are suitable polarizing agents for Overhauser DNP and potentially (ii) improving the enhancement provided by Overhauser DNP in solids at high magnetic fields. To this end, we here study a new set of mixed-valence radicals, namely N^1,N^1,N^4,N^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,4-diamine (1-4-amine) radical, and N^1,N^1,N^3,N^3 -tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,3-diamine (1-3-amine) radical shown in Figure 1 and compare their performance in DNP experiments to those of the 1,3-bis(diphenylene)-2-phenylallyl (BDPA) radical. Based on our previous work, these radicals were chosen from a theoretical screening of a larger number of potential mixed-valence candidates using electronic structure calculations. The most promising candidates were synthesized, and we here present the data of an EPR study of these new radicals and also the results of DNP experiments performed at the magnetic field of 18.8 Tesla. Our results indeed show that mixed-valence compounds are suitable polarizing agents for DNP and support the idea that Overhauser DNP in solids is due to the transitions between “alternative” valence structures of such compounds, which give rise to the required fluctuations of HFCs.

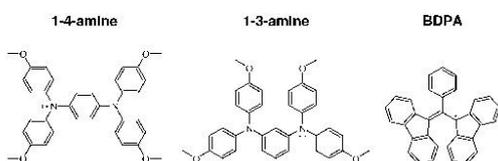


Figure 1. Set of the radicals investigated: N^1,N^1,N^4,N^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,4-diamine (1-4-amine), N^1,N^1,N^3,N^3 -tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,3-diamine (1-3-amine), and 1,3-bis(diphenylene)-2-phenylallyl (BDPA) radical.

Compounds like BDPA are known as mixed-valence compounds. Such systems are also called (pseudo) Jahn–Teller systems^[15,19] where electronic and vibrational degrees of freedom are coupled. According to a classification scheme by Robin and Day,^[20] BDPA belongs specifically to the class II mixed-valence compounds.^[16] Such compounds have a localized electronic state with a barrier in the center. Accordingly, the two valence states exhibit a coupling interaction of intermediate strength. The interaction is sufficiently weak to prevent a collapse into one symmetric state but strong enough to reduce the height of the energy barrier in the middle. In general, the interconversion of two structures

occurs upon excitation: thermally, when higher vibrational states are populated, or via tunneling through the barrier.^[21,22] It is worth mentioning that changes of HFC pattern with temperature are often used to estimate the electron transfer rate in mixed-valence compounds.^[15,23] Recently, some of us have confirmed that BDPA belongs to class II mixed-valence compounds using high level electronic structure methods.^[16] Novel radicals have been chosen based on intensive literature search with a few considerations in mind, i.e., fast electron transfer rate and narrow EPR line.^[15,24,25] Both 1-3-amine and 1-4-amine have been reported to have a mixed-valence character close to the class II/III border.^[15,23,26] Calculations of the g -tensor revealed that both radicals have relatively narrow EPR lines at high fields ($g_{\text{aniso}}(1\text{-3-amine}) = 0.0006$, $g_{\text{aniso}}(1\text{-4-amine}) = 0.0007$, $g_{\text{aniso}}(\text{BDPA}) = 0.0003$, $g_{\text{aniso}} = (g_{zz} - g_{xx})/g_{\text{iso}}$). In 1-3-amine spin density is mostly localized on one side of the molecule, which is indicated by values of the isotropic hyperfine coupling constants (see Figure 2, a full list of HFC constants is provided in the Supporting Information). DFT calculations of 1-4-amine in vacuum yielded a class III structure where spin density is delocalized over the entire molecule.^[27] However, preliminary CASSCF calculations point to a class II structure. Furthermore, solvent and counter-ion effects are known to influence the class of mixed-valence compounds: polar solvents as well as more compact counter-ions tend to stabilize localized class II structures.

EPR spectra of the compounds under study obtained at 6.4 Tesla are shown in Figure 3, along with the spectrum of BDPA shown for comparison. Both 1-3-amine and 1-4-amine

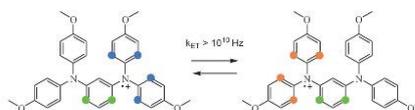


Figure 2. Changes in hyperfine coupling pattern due to electron transfer in 1-3-amine (BMK/EPR-III calculation). Rate of the electron transfer was estimated by Uebe et al.^[23]

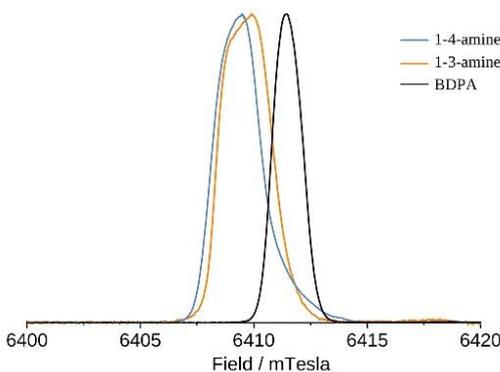


Figure 3. EPR spectra of the solutions of radicals in TCE at 50 K, acquired on a 180 GHz EPR spectrometer.

exhibit a narrow EPR line corresponding to $g=2.00359$, which is inhomogeneously broadened due to g -tensor anisotropy. Compared to BDPA, the resonance is found at a lower field, and the EPR line is almost two times broader. However, the EPR linewidth (when measured in frequency units) is still smaller than the NMR frequency ω_N at the same field. Consequently, in DNP experiments one should expect clearly resolved contributions from the solid effect and Overhauser effect, as previously observed for BDPA.^[13]

Figure 4 shows the DNP enhancement measured at a constant microwave frequency of 527 GHz as a function of the external magnetic field, which was incremented in small steps between subsequent DNP measurements. In accordance with our expectations, individual components are clearly resolved in each spectrum, with the outer components (negative component at lower field and positive component at higher field) corresponding to the solid effect and the central component corresponding to Overhauser DNP, in qualitative agreement with studies on BDPA reported before.^[13] However, the newly proposed radicals show a better performance not only in terms of the maximum enhancement (found for the central component corresponding to Overhauser DNP) but also in terms of the ratio of the enhancement determined for the central component and

outer components (which stands for the relative efficiency of Overhauser DNP and solid-effect DNP). The maximal enhancement factor found here reaches approximately 30 for 1-4-amine and 20 for 1-3-amine, whereas we found for BDPA a maximum enhancement of 8 under the same conditions.

To gain additional insight into the DNP process we have also measured the dependence of the enhancement on the pumping power for the central component and one of the outer components. Such dependencies are expected to be different^[13] because in the former case pumping is performed on the “allowed” EPR transition, whereas in the latter case “forbidden” EPR transitions are irradiated. Hence, different transitions are expected to be saturated at different microwave power. As shown in Figure 5 this is indeed the case for both radicals under study. Notably, for the central transition the enhancement approaches its maximal value at the power of 3.5 Watt, whereas for the forbidden transitions the enhancement keeps increasing even at the highest available power. The enhancement coming from the Overhauser effect thus scales favorably with microwave power, in contrast to solid-effect DNP. Lastly, we also investigated the MAS dependence (Figure 6) for the new radicals, which showed a similar behavior to previous OE DNP studies.^[28]

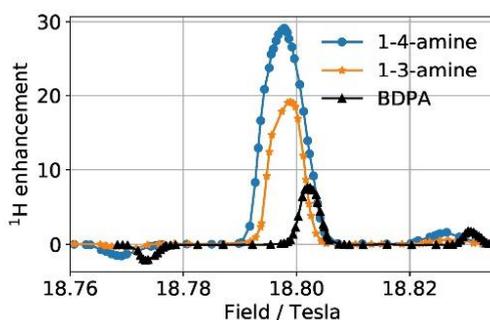


Figure 4. Field profiles for the set of radicals measured at 100 K in TCE (90D:10H) matrix under 8 kHz MAS. Sample preparation details are given in the SI.

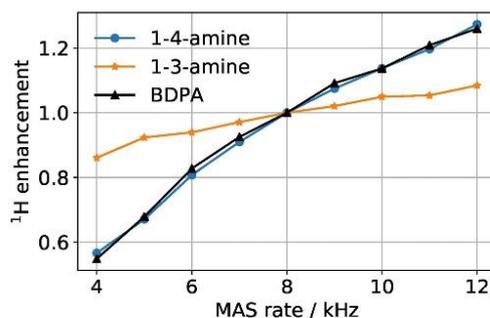


Figure 6. Normalized enhancement as a function of MAS frequency for the studied radicals.

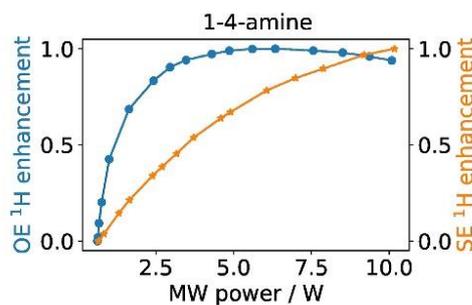
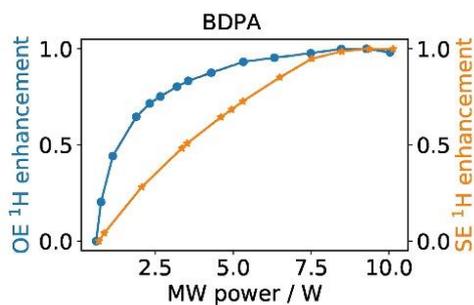


Figure 5. Normalized ^1H DNP enhancement as a function of MW power for different components of the field profile: for BDPA (left) and 1-4-amine (right). Data for 1-3-amine are shown in Figure S2 in the SI.

In summary, we have experimentally observed novel mixed-valence radicals inducing hyperpolarization based on the Overhauser mechanism in insulating solids. Our findings are based on a set of complementary methods: computer simulations, high field EPR and DNP measurements. We plan to continue our investigation of mixed-valence polarizing agents with special focus on their stability under physiological (i.e., aqueous solution, higher temperature) conditions both experimentally and theoretically.

Experimental Section

Computational details. DFT calculations were performed using Gaussian16.^[29] Geometry optimization was performed at the BMK/TZVPP level,^[30,31] followed by calculations of magnetic properties at the BMK/EPR-III level,^[32] ultrafine convergence and integral treatment were employed in all calculations. CASSCF calculations were done in ORCA at the CASSCF(3,3)/def2-TZVP level of theory.^[31,33]

Experimental details. Synthesis and sample preparation details are given in the Supporting Information. Echo-detected EPR spectra were obtained using a home-built Gband EPR spectrometer (180 GHz, 6.4 T).^[34] EPR spectra were recorded in a 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) matrix with a radical concentration of 0.1–0.5 mM. G-band echo-detected EPR spectra were recorded at 50 K using a pulse length of 44 ns and 70 ns for $\pi/2$ and π pulses, respectively; the inter-pulse delay was 200 ns. To determine the values of the g -factor of nitroxides, we placed a $^{55}\text{Mn}^{2+}$ standard sample ($g(\text{Mn}^{2+}) = 2.00101$) in the resonator together with the studied sample. The g -tensor parameters of all radicals under study were obtained from simulation of the G-band EPR spectra with the EasySpin program^[35] using function pepper in the corresponding solid-state regime.

DNP experiments were performed on an 800 MHz/527 GHz NMR/DNP spectrometer (Bruker BioSpin) equipped with a sweep coil that allowed to vary the B_0 magnetic field in the range of ± 45 mT. The MAS frequency was set to 8 kHz unless stated otherwise. The DNP enhancement was obtained by comparing the ^1H signals of TCE with and without MW irradiation using a rotor-synchronized Hahn echo pulse sequence after a series of saturation pulses. The DNP build-up times T_{b} as well as the spin–lattice relaxation times T_1 for the radicals under investigation were measured using the same pulse sequence by altering recovery times. While the T_1 times were virtually the same for all radicals 35 s, the T_{b} were 36 and 44 s for 1-3-amine and 1-4-amine, respectively.

Acknowledgement

This work has been supported by iNEXT-Discovery, grant number 871037, funded by the Horizon 2020 program of the European Commission. Svetlana Pylaeva would like to thank Prof. Matvey Fedin, Dr. Yuri Lebedev for fruitful discussions of EPR experiments and organic synthesis. HE acknowledges the DFG for funding his temporary position as a principal investigator (Eigene Stelle). TDK acknowledges funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. 716142). The generous allocation of supercomputer time by the Paderborn Center for Parallel Computing (PC2) is kindly acknowledged. JP acknowledges the DFG for funding (PA1562-14/1). The DNP experiments were supported by the Dutch Research Council (NWO grants 700.11.344 and 700.58.102 to MB).

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: ab initio calculations · DNP in solids · mixed valence compounds · molecular dynamics · Overhauser effect

- [1] T. Maly, G. T. Debelouchina, V. S. Bajaj, K.-N. Hu, C. G. Joo, Mak-M. L. Jurkauskas, J. R. Sirigiri, P. C. A. van der Wel, J. Herzfeld, R. J. Temkin, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 052211.
- [2] B. Corzilius, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2020**, *71*, 143–170.
- [3] S. Narasimhan, S. Scherpe, A. Lucini Paioni, J. van der Zwan, G. E. Folkers, H. Ovaa, M. Baldus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12969–12973; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13103–13107.
- [4] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, A. Lesage, C. Copéret, L. Emsley, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1942–1951.
- [5] T. Kobayashi, F. A. Perras, I. I. Slowing, A. D. Sadow, M. Pruski, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7055–7062.
- [6] J. H. Ardenkjaer-Larsen, *J. Magn. Reson.* **2016**, *264*, 3–12.
- [7] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411–415.
- [8] C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 164–165.
- [9] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2010**, *207*, 176–189.
- [10] C. F. Hwang, D. A. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 1011–1014.
- [11] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2012**, *214*, 29–41.
- [12] A. Abragam, M. Goldman, *Rep. Prog. Phys.* **1978**, *41*, 395–467.
- [13] T. V. Can, M. A. Caporini, F. Mentink-Vigier, B. Corzilius, J. J. Walsh, M. Rosay, W. E. Maas, M. Baldus, S. Vega, T. M. Swager, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064202.
- [14] M. Lelli, S. R. Chaudhari, D. Gajan, G. Casano, A. J. Rossini, O. Ouari, P. Tordo, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14558–14561.
- [15] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326–392; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 334–404.
- [16] S. Pylaeva, P. Marx, G. Singh, T. D. Kühne, M. Roemelt, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 867–874.
- [17] S. Pylaeva, K. L. Ivanov, M. Baldus, D. Sebastiani, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2137–2142.
- [18] T. Maly, D. Cui, R. G. Griffin, A.-F. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7055–7065.
- [19] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1351–1390.
- [20] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, pp. 247–422.
- [21] A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7339–7346.
- [22] P. Fuerderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275–2281.
- [23] M. Uebe, A. Ito, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1692–1696.
- [24] J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138–5178.
- [25] M. Parthey, M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5067–5088.
- [26] C. Lambert, S. Amthor, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474–6486.
- [27] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292–16302.
- [28] S. R. Chaudhari, D. Wisser, A. C. Pinon, P. Berruyer, D. Gajan, P. Tordo, O. Ouari, C. Reiter, F. Engelke, C. Copéret, M. Lelli, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10609–10612.



- [29] M. J. Frisch, et al., Gaussian 16 Revision, C.01. 2016, Gaussian Inc. Wallingford, CT.
- [30] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405–3416.
- [31] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [32] D. P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [33] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [34] M. Rohrer, O. Brüggemann, B. Kinzer, T. Prisner, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 257–274.
- [35] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.

Manuscript received: March 4, 2021
Accepted manuscript online: April 28, 2021
Version of record online: June 7, 2021

NMR-Spektroskopie **Hot Paper**Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15371–15375

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202103215

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202103215

Gemischivalente Verbindungen als polarisierende Mittel für die dynamische Kern-Overhauser-Polarisation in Festkörpern**

Andrei Gurinov, Benedikt Sieland, Andrey Kuzhelev, Hossam Elgabarty, Thomas D. Kühne, Thomas Prisner, Jan Paradies, Marc Baldus, Konstantin L. Ivanov† und Svetlana Pylaeva*

Im memoriam Konstantin L. Ivanov

Abstract: Wir untersuchen eine neuartige Gruppe von Polarisationsmitteln – gemischivalente Verbindungen – mittels theoretischer und experimenteller Methoden und demonstrieren ihre Leistungsfähigkeit in NMR-Experimenten mit Hochfeld-DNP (DNP = Dynamic Nuclear Polarization, dynamische Kernpolarisation) im festen Zustand. Diese gemischivalenten Verbindungen stellen eine Gruppe von Molekülen dar, bei denen die molekulare Mobilität auch in Festkörpern erhalten bleibt. Folglich können solche Polarisationsmittel unter günstigen Bedingungen für die dynamische Kernpolarisationsbildung bei ultrahohen Magnetfeldern verwendet werden, um Overhauser-DNP-Experimente im Festkörper durchzuführen.

Dynamische Kernpolarisation (DNP) hat sich zu einer weit verbreiteten Methode zur Signalverbesserung in verschiedenen Kernspinresonanz (NMR)-Experimenten entwickelt.^[1,2] DNP-NMR ermöglicht Anwendungen, die vorher für nicht machbar gehalten wurden: die Untersuchung der Struktur von Proteinen in menschlichen Zellen^[3] über atomistische Untersuchungen von mesopörosen Materialien^[4,5] bis hin zu klinischen Anwendungen der Auflösungs-DNP (Dissolution DNP).^[6] Die Idee der DNP besteht darin, die Gleichgewichtspolarisation von Elektronenspins auf Kernspins zu übertragen. Dies erfolgt durch die Übertragung von Elektronenspinresonanz (EPR)-Übergängen von stabilen paramagnetischen Verbindungen, so genannte Polarisationsmit-

tern, die der Probe zugesetzt werden. Im Idealfall erreichen die NMR-Signalverstärkungen einen Wert, der dem Verhältnis γ_e/γ_N entspricht (wobei γ_e und γ_N die gyromagnetischen Verhältnisse von Elektronen und Kernen sind), das für Protonen einen Wert von 660 hat. Die maximal (oder die Annäherung daran) theoretisch zulässige Verstärkung ist immer noch eine große Herausforderung, insbesondere bei hohen Magnetfeldern, bei denen eine Abnahme der Polarisationsübertragungseffizienz zu erwarten ist.

Historisch gesehen war der Overhauser-Mechanismus der erste DNP-Mechanismus, der entdeckt wurde.^[7] Dieser beruht auf einer Elektronen-Kern-Kreuzrelaxation und erfordert somit eine Änderung der Kopplung der EPR-Hyperfeinstruktur (HFC). In isolierenden Festkörpern wurde der Overhauser-Mechanismus als ineffizient erachtet. Deshalb werden bisher bei der Festkörper-DNP andere Mechanismen genutzt, die als Festkörper-Effekt,^[8,9] Kreuz-Effekt^[8,10,11] und thermische Durchmischung bekannt sind.^[12] Überraschenderweise ist der Overhauser-Effekt in einigen Fällen auch in isolierenden Festkörpern wirksam,^[13] und darüber hinaus steigt die Verstärkung mit dem magnetischen Feld an.^[14] Im Fall des Overhauser-DNP können Mikrowellen die erlaubten NMR-Übergängen anregen, welche leichter zu sättigen sind und somit eine mögliche Lösung für das Problem der beengten verfügbaren Mikrowellenleistung bei hohen Frequenzen darstellen. Da Overhauser-DNP in Festkörpern ein effizienter Mechanismus bei hohen magnetischen Feldern ist,

[*] Dr. A. Gurinov, Prof. Dr. M. Baldus
NMR Spectroscopy group, Bijvoet Center for Biomolecular Research
Utrecht University
Padualaan 8, 3584CH, Utrecht (Niederlande)
B. Sieland, Prof. Dr. J. Paradies
Department of Chemistry, Paderborn University
Warburger Straße 100, Paderborn, 33098 (Deutschland)
Dr. A. Kuzhelev, Prof. Dr. T. Prisner
Goethe University Frankfurt am Main
Institute of Physical and Theoretical Chemistry
Center for Biomolecular Magnetic Resonance
Max von Laue Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)
Dr. H. Elgabarty, Prof. Dr. T. D. Kühne, Dr. S. Pylaeva
Dynamics of Condensed Matter and Center for Sustainable Systems
Design
Chair of Theoretical Chemistry, University of Paderborn
Warburger Straße 100, 33098, Paderborn (Deutschland)
E-Mail: svetlana.pylaeva@upb.de

Prof. Dr. K. L. Ivanov
International Tomography Center, Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences
Novosibirsk, 630090 (Russland),
und
Novosibirsk State University
Novosibirsk, 630090 (Russland)

[†] Verstorben.

[**] Eine frühere Version dieses Manuskripts ist auf einem Preprint-Server hinterlegt worden (<http://arxiv.org/abs/2103.00997>).

Hintergrundinformationen (Synthese, Probenherstellung, Simulationsergebnisse) und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:

<https://doi.org/10.1002/ange.202103215> zu finden.

© 2021 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

um die NMR-Auflösung zu verbessern, sind die Untersuchung dieses Phänomens und die weitere Optimierung der Verstärkung von großem Interesse.

Bisher wurde Overhauser-DNP in isolierenden Festkörpern nur für ein einziges spezifisches Polarisationsmittel berichtet – das 1,3-Bis(diphenyl)-2-phenylallyl (BDPA)-Radikal.^[13,14] Ab-initio-Berechnungen der elektronischen Struktur haben gezeigt, dass es sich bei diesem Radikal um eine gemischtvalente Verbindung handelt,^[15] bei der die Elektronenspindichte spontan zwischen den beiden Seiten wechselt, was zu Schwankungen der HFC und folglich zur Kreuzrelaxation führt.^[16,17] Laut moleküldynamischen Simulationen erreicht die spektrale Leistungsdichte der Fluktuationen ihr Maximum bei Frequenzen um 100–700 GHz, was günstige Bedingungen für die Elektron-Kern-Kreuzrelaxation bei hohen Feldern und damit für DNP-Verstärkung bietet.^[17] Interessanterweise wurde ein ähnliches gemischtvalentes Verhalten bereits vor dem BDPA in einem Flavinderivat beobachtet.^[18]

Das Ziel dieser Arbeit ist es, 1) die theoretische Vorhersage zu verifizieren, dass weitere gemischtvalente Verbindungen geeignete Polarisationsmittel für Overhauser-DNP sind, und möglicherweise 2) die Verstärkung durch Overhauser-DNP in Festkörpern bei hohen magnetischen Feldern zu verbessern. Dazu untersuchen wir hier zwei neue gemischtvalente Radikale, das N^1, N^1, N^4, N^4 -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,4-diamin (1-4-Amin)-Radikal und das N^1, N^1, N^3, N^3 -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,3-diamin (1-3-Amin)-Radikal (Abbildung 1) und vergleichen ihre Leistung in DNP-Experimenten mit der des BDPA-Radikals. Basierend auf unseren früheren Arbeiten wurden diese Radikale aus einem theoretischen Screening einer größeren Anzahl potenzieller gemischtvalenter Kandidaten mittels elektronischer Strukturberechnungen ausgewählt. Die vielversprechendsten Kandidaten wurden synthetisiert, und wir präsentieren hier die Daten einer EPR-Studie dieser neuen Radikale sowie die Ergebnisse der DNP-Experimente bei einem Magnetfeld von 18,8 Tesla. Unsere Ergebnisse zeigen in der Tat, dass gemischtvalente Verbindungen als Polarisationsmittel für DNP geeignet sind, und bekräftigen die Idee, dass Overhauser-DNP in Festkörpern auf die Übergänge zwischen „alternativen“ Valenzstrukturen zurückzuführen ist, die die erforderlichen Schwankungen von HFCs hervorrufen.

Verbindungen wie BDPA sind als gemischtvalente Verbindungen bekannt. Solche Systeme werden auch als (Pseudo-)Jahn-Teller-Systeme bezeichnet,^[15,19] bei denen elektronische und Schwingungsfreiheitsgrade gekoppelt sind.

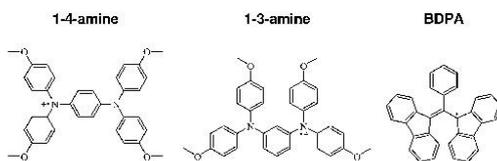


Abbildung 1. Untersuchte Radikale: N^1, N^1, N^4, N^4 -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,4-diamin (1-4-Amin), N^1, N^1, N^3, N^3 -Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzol-1,3-diamin (1-3-Amin) und 1,3-Bis(diphenyl)-2-phenylallyl (BDPA).

Nach einem Klassifizierungsschema von Robin und Day^[20] gehört BDPA speziell zu den gemischtvalenten Verbindungen der Klasse II.^[16] Solche Verbindungen haben einen lokalisierten elektronischen Zustand mit einer Barriere im Zentrum. Dementsprechend zeigen die beiden Valenzzustände eine Kopplungswechselwirkung von mittlerer Stärke. Die Wechselwirkung ist schwach genug, um einen Kollaps in einen symmetrischen Zustand zu verhindern, aber stark genug, um die Höhe der Energiebarriere in der Mitte zu überwinden. Im Allgemeinen erfolgt die Umwandlung zwischen den zwei Strukturen bei der Anregung: thermisch, wenn höhere Schwingungszustände besetzt werden, oder mittels Tunnelns durch die Barriere.^[21,22] Es ist erwähnenswert, dass Änderungen des HFC-Musters mit der Temperatur oft verwendet werden, um die Elektronentransferrate in gemischtvalenten Verbindungen abzuschätzen.^[15,23]

Kürzlich wurde mittels hochgenauer elektronischer Struktur-Methoden bestätigt, dass BDPA eine gemischtvalente Verbindung der Klasse II ist.^[16] Neue Radikale wurden nach einer intensiven Literaturrecherche und mit einigen Voraussetzungen, nämlich eine schnelle Elektronenübertragung und ein schmales EPR-Signal, ausgesucht.^[15,24,25] Für das 1-3-Amin wie auch das 1-4-Amin wurden gemischtvalente Eigenschaften nahe der Klasse-II/III-Grenze berichtet.^[15,23,26] Berechnungen des g -Tensors ergaben für beide Radikale relativ schmale EPR-Signale im hohen Feld ($g_{\text{aniso}}(1-3\text{-Amin}) = 0,0006$, $g_{\text{aniso}}(1-4\text{-Amin}) = 0,0007$, $g_{\text{aniso}}(\text{BDPA}) = 0,0003$, $g_{\text{aniso}} = (g_{zz} - g_{xx})/g_{\text{iso}}$). In 1-3-Amin ist die Spindichte hauptsächlich auf einer Seite des Moleküls lokalisiert, was durch die Werte der isotropen HFC-Konstanten angezeigt wird (siehe Abbildung 2, eine vollständige Liste der HFC-Konstanten ist in der Supporting Information enthalten). DFT-Berechnungen von 1-4-Amin im Vakuum ergaben eine Klasse-III-Struktur, bei der die Spindichte über das gesamte Molekül delokalisiert ist.^[27] CASSCF-Berechnungen deuten jedoch auf eine Klasse-II-Struktur hin. Darüber hinaus ist bekannt, dass Lösungsmittel- und Gegenioneneffekte die Klasse der gemischtvalenten Verbindungen beeinflussen: polare Lösungsmittel sowie kompaktere Gegenionen stabilisieren lokalisierte Klasse-II-Strukturen.

Die EPR-Spektren (6,4 Tesla) der untersuchten Verbindungen sind in Abbildung 3 zum Vergleich mit dem Spektrum von BDPA dargestellt. Beide Amine weisen nach $g = 2,00359$ ein schmales EPR-Signal auf, welches wegen der Anisotropie des g -Tensors inhomogen verbreitert ist. Im Vergleich zu BDPA ist die Resonanz zum niedrigen Feld verschoben und das EPR-Signal fast doppelt so breit. Allerdings ist die EPR-Linienbreite (in der Frequenz gemessen) niedriger als die NMR-Frequenz ω_N bei gleicher Feldstärke. Folglich werden

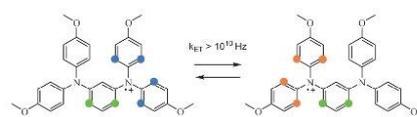


Abbildung 2. Änderungen in der Hyperfeinstruktur durch Elektronentransfer im 1-3-Diamin (BMK/EPR-III-Berechnung). Die Elektronentransferrate wurde von Uebe et al. abgeschätzt.^[23]

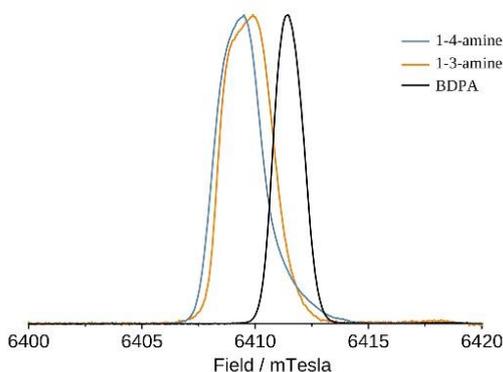


Abbildung 3. EPR-Spektren der in TCE gelösten Radikale bei 50 K, welche auf einem 180-GHz-EPR-Spektrometer gemessen wurden.

in DNP-Experimenten klar aufgelöste Beiträge des Festkörper-Effekts und des Overhauser-Effekts erwartet, so wie zuvor für BDPA.^[13]

Abbildung 4 zeigt die bei einer konstanten Mikrowellenfrequenz von 527 GHz gemessene DNP-Verstärkung als Funktion des Magnetfeldes, das zwischen den DNP-Messungen in kleinen Schritten erhöht wurde. Wie erwartet sind einzelne Bestandteile in jedem Spektrum gut aufgelöst, wobei die äußeren Komponenten (negative Komponenten bei niedrigerem Feld und positive Komponenten bei höherem Feld) dem Festkörpereffekt und die zentrale Komponente dem Overhauser-DNP entsprechen. Die Messungen entsprechen einer qualitativen Übereinstimmung mit der BDPA-Studie.^[13] Die neu vorgeschlagenen Radikale, 1-3-Amin und 1-4-Amin, zeigen dabei eine bessere Leistung, sowohl in Bezug auf die maximale Verstärkung (gefunden für die zentrale Komponente, die dem Overhauser-DNP entspricht) als auch in Bezug auf das Verhältnis der für die zentrale Komponente und die äußere Komponente ermittelten Verstärkung (was für die relative Effizienz von Overhauser-DNP und Festkörpereffekt steht). Die hier erreichten maximalen Signalverstärkungen sind für das 1-4-Amin etwa 30 und für das

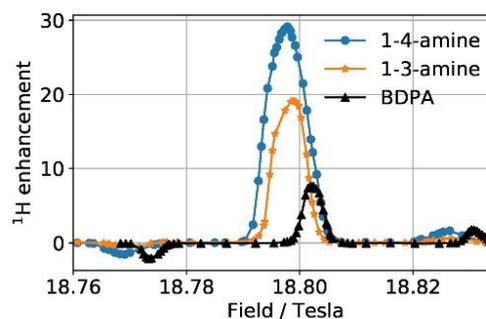


Abbildung 4. Feldprofil für die verwendeten Radikale, die bei 100 K in TCE (90D:10H)-Matrix unter 8-kHz-MAS gemessen wurden. Details zur Probenvorbereitung sind in der SI zu finden.

1-3-Amin 20, während für BDPA eine maximale Verstärkung von 8 unter gleichen Bedingungen bestimmt wurde.

Um einen zusätzlichen Einblick in den DNP-Prozess zu erhalten, haben wir auch die Abhängigkeit der Verstärkung von der Mikrowellenleistung der zentralen Komponente und einer der äußeren Komponenten gemessen. Für diesen Fall sind Unterschiede in den Abhängigkeiten zu erwarten, weil im ersten Fall auf den „erlaubten“ EPR-Übergang bestrahlt wird, im zweiten Fall hingegen „verbotene“ EPR-Übergänge angeregt werden. Deshalb erwarten wir, dass bei verschiedenen Mikrowellenstärken unterschiedliche Übergänge gesättigt werden. Tatsächlich trifft dies für beide Radikale in dieser Studie zu (Abbildung 5). Bemerkenswerterweise ist das Maximum der Verstärkung für den zentralen Übergang bei 3,5 Watt, während für die verbotenen Übergänge die Verstärkung auch bis zu der höchsten einstellbaren Leistung kontinuierlich steigt. Im Gegensatz zum Festkörpereffekt skaliert die durch den Overhauser-Effekt hervorgerufene Verstärkung gut mit der Mikrowellenleistung. Schließlich untersuchten wir auch die MAS-Abhängigkeit für die neuen Radikale (Abbildung 6), die ein ähnliches Verhalten wie bei früheren Overhauser-Effekt-DNP-Studien zeigten.^[28]

Wir haben neuartige gemischtvalente Radikale experimentell beobachtet, die eine Hyperpolarisation basierend auf

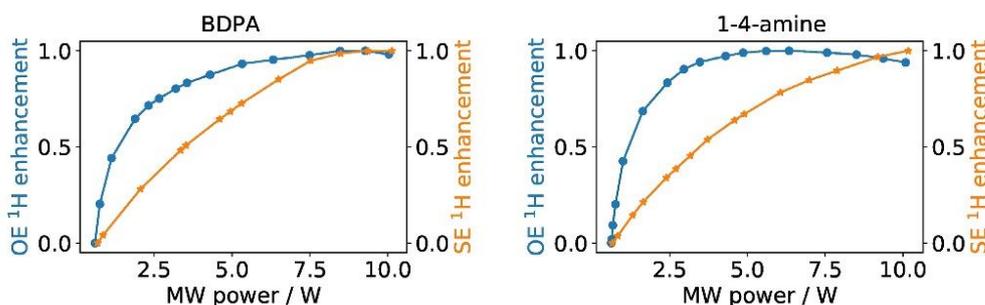


Abbildung 5. Normierte ^1H -DNP-Verstärkung als Funktion der MW-Leistung für verschiedene Komponenten des Feldprofils: für BDPA (links) und 1-4-Amin (rechts). Die Daten für 1-3-Amin sind in Abbildung S2 in der SI dargestellt.

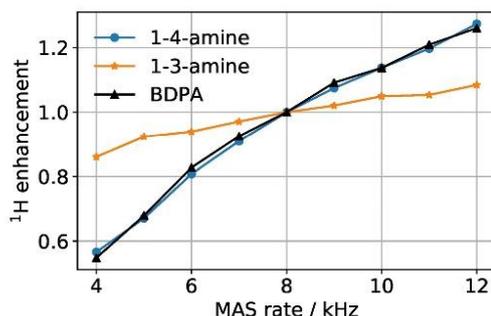


Abbildung 6. Normierte Signalverstärkung als Funktion der MAS-Frequenz für die untersuchten Radikale.

dem Overhauser-Mechanismus in isolierenden Festkörpern induzieren. Unsere Ergebnisse basieren auf einer Reihe von sich ergänzenden Methoden: Computersimulationen, Hochfeld-EPR- und DNP-Messungen. Wir planen, die Untersuchung von gemischtvalenten polarisierenden Mitteln fortzusetzen, mit besonderem Fokus auf deren Stabilität unter physiologischen (d. h. wässrigen Lösungen, höheren Temperaturen) Bedingungen, sowohl experimentell als auch theoretisch.

Experimentelles

Rechnergestützte Methoden. Die DFT-Berechnungen wurden mit Gaussian16 durchgeführt.^[29] Die Geometrieoptimierung wurde auf dem BMK/TZVPP-Level durchgeführt,^[30,31] gefolgt von Berechnungen der magnetischen Eigenschaften auf dem BMK/EPR-III-Level.^[32] Alle Berechnungen basieren auf der Verwendung ultrafeiner Konvergenz und Integralbehandlung. CASSCF-Berechnungen wurden in ORCA auf dem CASSCF(3,3)/def2-TZVP-Level der Theorie durchgeführt.^[31,33]

Details zu den Synthesen und Probenvorbereitung sind im Anhang aufgeführt. Echo-detektierte EPR-Spektren wurden mit einem selbstkonstruierten G-Band-EPR-Spektrometer (180 GHz, 6,4 T) gemessen.^[34] EPR-Spektren wurden in einer 1,1,2,2-Tetrachlorethan(TCE)-Matrix mit einer Radikal-Konzentration von 0,1–0,5 mM aufgenommen. G-Band-echodetektierter EPR-Spektren wurden bei 50 K mit einer Pulslänge von 44 ns und 70 ns für $\pi/2$ - bzw. π -Pulse aufgenommen; die Verzögerung zwischen den Pulsen betrug 200 ns. Um die Werte des g -Faktors von Nitroxiden zu bestimmen, haben wir eine $^{55}\text{Mn}^{2+}$ -Standardprobe ($g(\text{Mn}^{2+}) = 2,00101$) zusammen mit der untersuchten Probe in den Resonator gegeben. Die g -Tensor-Parameter aller untersuchten Radikale wurden aus der Simulation der G-Band-EPR-Spektren mit dem Programm EasySpin^[35] unter Verwendung der Funktion pepper im entsprechenden Festkörpersystem erhalten.

DNP-Experimente wurden an einem 800-MHz/527-GHz-NMR/DNP-Spektrometer (Bruker BioSpin) durchgeführt, das mit einer Sweep-Spule ausgestattet war, die es erlaubte, das B_0 -Magnetfeld im Bereich von 45 mT zu variieren. Die MAS-Frequenz betrug 8 kHz, wenn nicht anders angegeben. Die DNP-Verstärkung wurde durch den Vergleich der ^1H -Signale von TCE mit und ohne MW-Bestrahlung unter Verwendung einer rotorsynchronisierten Hahn-Echo-Pulsfolge nach einer Reihe von Sättigungspulsen ermittelt. Die DNP-Aufbauzeiten T_b sowie die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 für die untersuchten Radikale wurden mit der gleichen Pulsfolge unter

Veränderung der Relaxationszeit gemessen. Während die T_1 -Zeiten für alle Radikale mit 35 s praktisch gleich waren, lagen die T_b für 1-3-Amin und 1-4-Amin bei 36 bzw. 44 s.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch iNEXT-Discovery, Förderkennzeichen 871037, finanziert durch das Horizon 2020 Programm der Europäischen Kommission. Svetlana Pylaeva dankt Prof. Matvey Fedin und Dr. Yury Lebedev für anregende Diskussionen über EPR-Experimente und organische Synthese. HE dankt der DFG für die Finanzierung seiner befristeten Stelle als Principal Investigator (eigene Stelle). TDK bedankt sich für die Förderung durch den ERC im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der EU (Grant Agreement Nr. 716142). Wir danken für die Bereitstellung von Supercomputerzeit durch das Paderborner Zentrum für Paralleles Rechnen (PC2). JP dankt der DFG für die Förderung (PA1562-14/1). Die DNP-Experimente wurden vom niederländischen Forschungsrat unterstützt (NWO-Stipendien 700.11.344 und 700.58.102 an MB). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Festkörper-DNP · Gemischtvalente Verbindungen · Moleküldynamik · Overhauser-Effekt

- [1] T. Maly, G. T. Debelouchina, V. S. Bajaj, K.-N. Hu, C. G. Joo, Mak-M. L. Jurkauskas, J. R. Sirigiri, P. C. A. van der Wel, J. Herzfeld, R. J. Temkin, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 052211.
- [2] B. Corzilius, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2020**, *71*, 143–170.
- [3] S. Narasimhan, S. Scherpe, A. Lucini Paioni, J. van der Zwan, G. E. Folkers, H. Ovaa, M. Baldus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12969–12973; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13103–13107.
- [4] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, A. Lesage, C. Copéret, L. Emsley, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1942–1951.
- [5] T. Kobayashi, F. A. Perras, I. I. Slowing, A. D. Sadow, M. Pruski, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7055–7062.
- [6] J. H. Ardenkjær-Larsen, *J. Magn. Reson.* **2016**, *264*, 3–12.
- [7] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411–415.
- [8] C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 164–165.
- [9] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2010**, *207*, 176–189.
- [10] C. F. Hwang, D. A. Hill, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *19*, 1011–1014.
- [11] Y. Hovav, A. Feintuch, S. Vega, *J. Magn. Reson.* **2012**, *214*, 29–41.
- [12] A. Abragam, M. Goldman, *Rep. Prog. Phys.* **1978**, *41*, 395–467.
- [13] T. V. Can, M. A. Caporini, F. Mentink-Vigier, B. Corzilius, J. J. Walish, M. Rosay, W. E. Maas, M. Baldus, S. Vega, T. M. Swager, R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064202.
- [14] M. Lelli, S. R. Chaudhari, D. Gajan, G. Casano, A. J. Rossini, O. Ouari, P. Tordo, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14558–14561.

- [15] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326–392; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 334–404.
- [16] S. Pylaeva, P. Marx, G. Singh, T. D. Kühne, M. Roemelt, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 867–874.
- [17] S. Pylaeva, K. L. Ivanov, M. Baldus, D. Sebastiani, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2137–2142.
- [18] T. Maly, D. Cui, R. G. Griffin, A.-F. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7055–7065.
- [19] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1351–1390.
- [20] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, pp. 247–422.
- [21] A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7339–7346.
- [22] P. Fuerterer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275–2281.
- [23] M. Uebe, A. Ito, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1692–1696.
- [24] J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5138–5178.
- [25] M. Parthey, M. Kaupp, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5067–5088.
- [26] C. Lambert, S. Amthor, J. Schelter, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6474–6486.
- [27] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292–16302.
- [28] S. R. Chaudhari, D. Wisser, A. C. Pinon, P. Berruyer, D. Gajan, P. Tordo, O. Ouari, C. Reiter, F. Engelke, C. Copéret, M. Lelli, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10609–10612.
- [29] M. J. Frisch, et al., Gaussian 16 Revision, C.01. 2016, Gaussian Inc. Wallingford, CT.
- [30] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405–3416.
- [31] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [32] D. P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [33] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [34] M. Rohrer, O. Brüggemann, B. Kinzer, T. Prisner, *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *21*, 257–274.
- [35] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.

Manuskript erhalten: 4. März 2021
Akzeptierte Fassung online: 28. April 2021
Endgültige Fassung online: 7. Juni 2021

Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids**

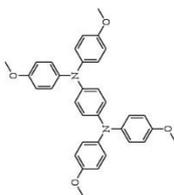
*Andrei Gurinov, Benedikt Sieland, Andrey Kuzhelev, Hossam Elgabarty, Thomas D. Kühne, Thomas Prisner, Jan Paradies, Marc Baldus, Konstantin L. Ivanov[†], and Svetlana Pylaeva**

anie_202103215_sm_miscellaneous_information.pdf

1. Synthesis

1.1. Synthesis of N¹,N³,N⁴,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,4-diamine¹

The synthesis was performed analogous to the synthesis of triarylated amines. A 10 mL crimp vial with magnetic stir bar was charged with 4-iodoanisole (257.4 mg, 1.10 mmol, 4.4 eq.), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (8.3 mg, 0.01 mmol, 0.04 eq.), XPhos (26.0 mg, 0.06 mmol, 0.22 eq.), sodium *tert*-butoxide (147.7 mg, 1.54 mmol, 6.16 eq.) and 1,4-dioxane benzene (27.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) and 1,4-dioxane (1.65 mL). The mixture was stirred for 5 h at 110°C, then cooled to RT and quenched with EtOAc (4 mL). After filtration over Celite, the solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (silica, gradient CH/EE 10:1 to 5:1, R_f(5:1)=0.49) and precipitation three times from MeOH (100 mL) gave a nearly colourless, amorphous solid (72.2.6 mg, 68 %).



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 7.15-7.11 (m, 8H, CH_{ar}), 7.07 (br., 4H, CH_{ar}), 6.76-6.69 (m, 8H, CH_{ar}), 3.31 (s, 12H, CH₃).

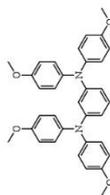
¹³C-NMR (176 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 156.4 (4C, C_q), 143.9 (2C, C_q), 142.6 (4C, C_q), 126.4 (8C, CH_{ar}), 124.2 (4C, CH_{ar}), 115.5 (8C, CH_{ar}), 55.4 (4C, CH₃).

¹⁵N-NMR (71 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 91.4.

Mass (ESI, [m/z]): calculated [M⁺] 532.2362, found [M⁺] 532.2368.

1.2. Synthesis of N¹,N³,N⁴,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,3-diamine¹

The synthesis was performed analogous to the synthesis of triarylated amines. A 10 mL crimp vial with magnetic stir bar was charged with 4-iodoanisole (257.4 mg, 1.10 mmol, 4.4 eq.), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (8.3 mg, 0.01 mmol, 0.04 eq.), XPhos (26.0 mg, 0.06 mmol, 0.22 eq.), sodium *tert*-butoxide (147.7 mg, 1.54 mmol, 6.16 eq.), 1,3-diamino benzene (27.0 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) and 1,4-dioxane (1.65 mL). The mixture was stirred for 5 h at 110°C, then cooled to RT and quenched with EtOAc (4 mL). After filtration over Celite the solvent was removed under reduced pressure. Column chromatography (silica, gradient CH/EE 10:1 to 5:1, R_f(10:1)=0.19) and precipitation three times from MeOH (100 mL) at -20 °C gave a nearly colourless, amorphous solid (91.0 mg, 37 %).



¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 7.13-7.07 (m, 8H, CH_{ar}), 7.04 (t, ³J_{HH}=2.2 Hz, 4H, CH_{ar}), 7.02 (t, ³J_{HH}=8.1 Hz, 1H, CH_{ar}), 6.73 (dd, ³J_{HH}=8.1 Hz, ⁴J_{HH}=2.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.70-6.64 (m, 8H, CH_{ar}), 3.29 (s, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (176 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 156.6 (4C, C_q), 150.5 (2C, C_q), 142.0 (4C, C_q), 130.3 (1C, CH_{ar}), 127.0 (8C, CH_{ar}), 115.4 (9C, CH_{ar}), 114.8 (2C, CH_{ar}), 55.3 (4C, CH₃).

¹⁵N-NMR (71 MHz, C₆D₆, 303 K, δ [ppm]): 94.5.

Mass (ESI, [m/z]): calculated [M⁺] 532.2362, found [M⁺] 532.2363.

2. Sample preparation

For DNP measurements, the corresponding closed shell molecule (15 μmol , 1 eq.) was dissolved in 1,1,2,2-tetrachloroethane (1.0 mL, 90D:10H) and the solution was added to the oxidizing agent (15 μmol , 2.6 mg, 1 eq.). The mixture was vigorously shaken, and a sample was immediately taken for measurement. This yielded a 15 mM concentration of the radical in the sample.

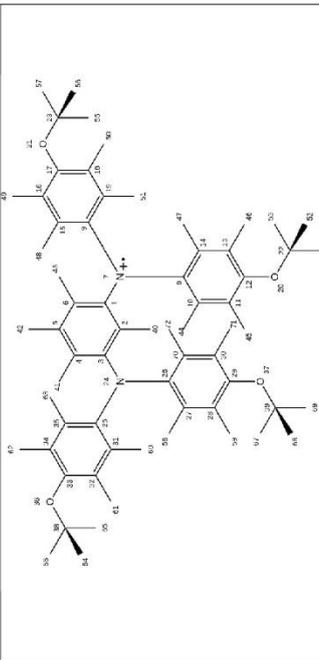
Substance	CAS-number	molecular weight [g/mol]	amount of substance [mmol]	mass [mg]	volume [mL]
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,3-diamine	No CAS-No.	532.64	0.015	8.0	
N',N'',N''',N''''-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,4-diamine	No CAS-No.	532.64	0.015	8.0	
Nitrosyl hexafluorophosphate	16921-91-8	174.97	0.015	2.6	0.9
1,1,2,2-Tetrachloroethane-d2	33685-54-0				0.1
α,γ -Bisdiphenylene- β -phenylallyl	35585-94-5	495.63	0.02	7.4	

For EPR measurements, the corresponding closed shell molecule (15 μmol , 1 eq.) was dissolved in 1,1,2,2-tetrachloroethane (1.0 mL) and the solution was added to the oxidizing agent (15 μmol , 2.6 mg, 1 eq.). The mixture was vigorously shaken, 0.01 - 0.03 mL of the mixture was taken out of the solution and dissolved in 0.9 mL of 1,1,2,2-tetrachloroethane. A sample was immediately taken for measurement. This yielded a 0.1 - 0.5 mM concentration of the radical in the sample.

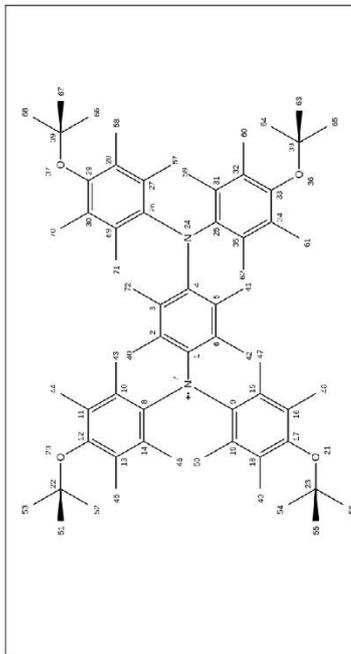
Substance	CAS-number	molecular weight [g/mol]	amount of substance [mmol]	mass [mg]	volume [mL]
N,N',N'',N'''-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,3-diamine	No CAS-No.	532.64	0.015	8.0	
N',N'',N''',N''''-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzene-1,4-diamine	No CAS-No.	532.64	0.015	8.0	
Nitrosyl hexafluorophosphate	16921-91-8	174.97	0.015	2.6	1.9
1,1,2,2-Tetrachloroethane	33685-54-0				
α,γ -Bisdiphenylene- β -phenylallyl	35585-94-5	495.63	0.02	7.4	

3. Simulations results

DFT Results: B3LYP/EPR-III calculation of hyperfine coupling constants



Atom	MHz	Atom	MHz	Atom	MHz	Atom	MHz
1 C(13)	-26.38176	19 C(13)	15.60523	37 O(17)	-0.19667	55 H(1)	-0.18926
2 C(13)	8.04364	20 O(17)	-9.12289	38 C(13)	-0.06753	56 H(1)	3.66216
3 C(13)	-12.12234	21 O(17)	-7.18166	39 C(13)	-0.04496	57 H(1)	4.24656
4 C(13)	25.80272	22 C(13)	-2.05904	40 H(1)	-2.66010	58 H(1)	-0.17507
5 C(13)	-21.27062	23 C(13)	-1.60951	41 H(1)	-12.50268	59 H(1)	0.18644
6 C(13)	26.70952	24 N(14)	1.30940	42 H(1)	4.33924	60 H(1)	-0.05633
7 N(14)	26.20533	25 C(13)	-0.56482	43 H(1)	-11.46542	61 H(1)	-0.10051
8 C(13)	-20.99350	26 C(13)	-1.09473	44 H(1)	-5.49117	62 H(1)	0.10372
9 C(13)	-22.43819	27 C(13)	0.74783	45 H(1)	1.89767	63 H(1)	0.47310
10 C(13)	11.75601	28 C(13)	-0.33563	46 H(1)	2.30399	64 H(1)	-0.00279
11 C(13)	-10.72689	29 C(13)	0.27825	47 H(1)	-7.27108	65 H(1)	0.20873
12 C(13)	15.00310	30 C(13)	-0.00045	48 H(1)	-4.91768	66 H(1)	0.16597
13 C(13)	-13.48376	31 C(13)	-0.02234	49 H(1)	2.58171	67 H(1)	-0.00597
14 C(13)	15.25525	32 C(13)	0.32483	50 H(1)	1.74727	68 H(1)	0.11156
15 C(13)	12.22226	33 C(13)	0.18880	51 H(1)	-6.80798	69 H(1)	0.10223
16 C(13)	-10.71614	34 C(13)	-0.49916	52 H(1)	-0.20384	70 C(13)	1.25622
17 C(13)	12.82228	35 C(13)	-0.16172	53 H(1)	4.75794	71 H(1)	0.01550
18 C(13)	-10.33527	36 O(17)	-0.24527	54 H(1)	5.67063	72 H(1)	-0.18196

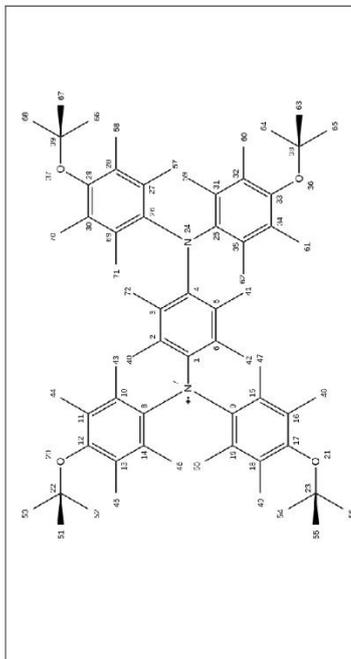


1	C	0.081212	19	C	0.035023	37	O	0.000539	55	H	0.000245
2	C	0.034608	20	O	0.007350	38	C	0.000066	56	H	0.000268
3	C	0.010948	21	O	0.007196	39	C	0.000079	57	H	0.000005
4	C	0.029455	22	C	0.001105	40	H	0.000651	58	H	0.000001
5	C	0.014506	23	C	0.001082	41	H	0.000339	59	H	0.000023
6	C	0.035018	24	N	0.015281	42	H	0.000650	60	H	0.000031
7	N	0.365500	25	C	0.003234	43	H	0.000661	61	H	0.000040
8	C	0.068956	26	C	0.001726	44	H	0.000198	62	H	0.000132
9	C	0.068516	27	C	0.000326	45	H	0.000211	63	H	0.000000
10	C	0.032065	28	C	0.000220	46	H	0.000819	64	H	0.000018
11	C	0.011452	29	C	0.003042	47	H	0.000640	65	H	0.000017
12	C	0.026451	30	C	0.003173	48	H	0.000199	66	H	0.000000
13	C	0.011756	31	C	0.001548	49	H	0.000211	67	H	0.000019
14	C	0.035657	32	C	0.001498	50	H	0.000801	68	H	0.000018
15	C	0.031541	33	C	0.001696	51	H	0.000000	69	C	0.001430
16	C	0.011302	34	C	0.001624	52	H	0.000248	70	H	0.000060
17	C	0.025903	35	C	-0.001168	53	H	0.000275	71	H	0.000172
18	C	0.011471	36	O	0.000392	54	H	0.000001	72	H	0.000266

4. EPR results

The g-tensors of all studied radicals were obtained from simulation of G-band EPR spectra with EasySpin program² using function pepper, corresponding to the solid-state regime. Obtained g-tensor are listed in table.

Radical	Solvent	Line width at 10% intensity	g tensor
BDDPA	TCE	70 MHz	2.00292 2.00269 2.00238



Atom	MHz	Atom	MHz	Atom	MHz	Atom	MHz	
1	C(13)	-2.22777	19	C(13)	10.11654	37	O(17)	-2.72128
2	C(13)	0.80459	20	O(17)	-2.72136	38	C(13)	-0.61766
3	C(13)	0.80461	21	O(17)	-2.72137	39	C(13)	-0.61766
4	C(13)	-2.22772	22	C(13)	-0.61769	40	H(1)	-2.13757
5	C(13)	0.80460	23	C(13)	-0.61769	41	H(1)	-2.13757
6	C(13)	0.80460	24	N(14)	18.10063	42	H(1)	-2.13757
7	N(14)	18.10085	25	C(13)	-16.77101	43	H(1)	-2.78054
8	C(13)	-16.77127	26	C(13)	-16.77102	44	H(1)	1.26690
9	C(13)	-16.77128	27	C(13)	8.93835	45	H(1)	1.90851
10	C(13)	8.93840	28	C(13)	-4.65712	46	H(1)	-3.30648
11	C(13)	-4.65737	29	C(13)	6.09124	47	H(1)	-2.78055
12	C(13)	6.09145	30	C(13)	-6.14693	48	H(1)	1.26690
13	C(13)	-6.14719	31	C(13)	8.93835	49	H(1)	1.90851
14	C(13)	10.11652	32	C(13)	-4.65712	50	H(1)	-3.30648
15	C(13)	8.93841	33	C(13)	6.09122	51	H(1)	-0.06786
16	C(13)	-4.65738	34	C(13)	-6.14692	52	H(1)	1.30581
17	C(13)	6.09146	35	C(13)	10.11642	53	H(1)	1.71788
18	C(13)	-6.14719	36	O(17)	-2.72127	54	H(1)	-0.06785
						55	H(1)	1.30580
						56	H(1)	1.71791
						57	H(1)	-2.78046
						58	H(1)	1.26688
						59	H(1)	-2.78046
						60	H(1)	1.26688
						61	H(1)	1.90847
						62	H(1)	-3.30635
						63	H(1)	-0.06781
						64	H(1)	1.71795
						65	H(1)	1.30567
						66	H(1)	-0.06781
						67	H(1)	1.71797
						68	H(1)	1.30566
						69	C(13)	10.11641
						70	H(1)	1.90847
						71	H(1)	-3.30634
						72	H(1)	-2.13757

CASSCF(3,3)/def2-TZVP results: Loewdin spin densities

Radical	g_{iso}	a_{iso} / MHz	LW / mT
1-4-amine	^1H (n)	5.20 (4) 5.57 (4)	Gaussian
		-	0.1102
		16.00 (2)	0.3480
		9.09 (2)	0.2106
		0.2325	

Table S1. Simulated g-tensors for the set of studied radicals.

Spectroscopic properties of studied radicals at 295 K in TCE: the isotropic hyperfine constants (a_{iso} , n - number of equivalent nuclei) and peak-to-peak line widths (LW). The X-band EPR spectra were simulated with EasySpin program² using function gar1c.

Radical	g_{iso}	a_{iso} / MHz	LW / mT
BDPA	2.002663	^{14}N (n)	Lorentzian
1-4-amine	2.003186	-	0.1138
1-3-amine	2.003093	4.78 (2)	0.1024
		9.09 (2)	0.2106
		0.2325	

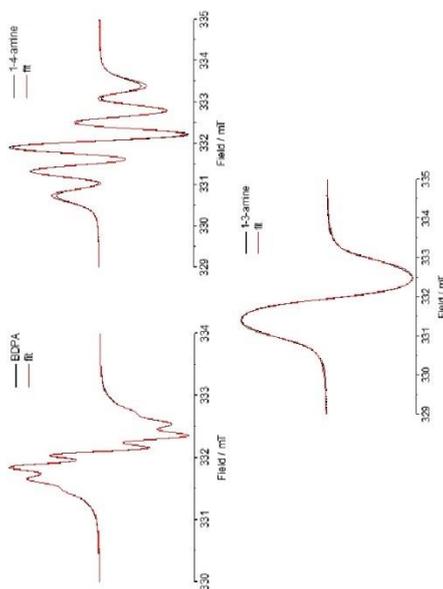


Figure S1. CW EPR spectra of radicals in TCE at room temperature.

5. DNP results

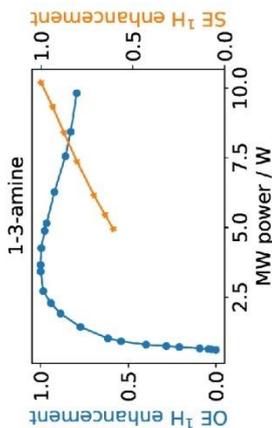


Figure S2. Enhancement as a function of MW power for different components of the field profile for 1-3-amine radical.

6. Literature

- (1) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (34), 10354 – 10355
- (2) Stoll, S.; Schweiger, A. *J. Magn. Res.* **2006**, *178*, 42 – 55

4. Allgemeine Diskussion und Ausblick

4.1. Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Annäherung von LEWIS Säuren (LA) und Basen (LB) untersucht, welche die Bildung eines Begegnungskomplex (*encounter complex*, EC) begünstigt, welcher wiederum fundamental für die Reaktivität intermolekularer FLP-Katalysatoren ist. Dafür wurden die intermolekularen LONDON-Dispersionswechselwirkungen mit sogenannten Dispersionsenergiedonoren (DED) verstärkt, indem die auf Boran, Phosphan und Amin basierenden isostrukturellen FLP mit DED in allen *meta*-Positionen substituiert wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Assoziation der untersuchten FLP exergonisch ist und mit steigender Substituentengröße die Anziehungskraft zunimmt.

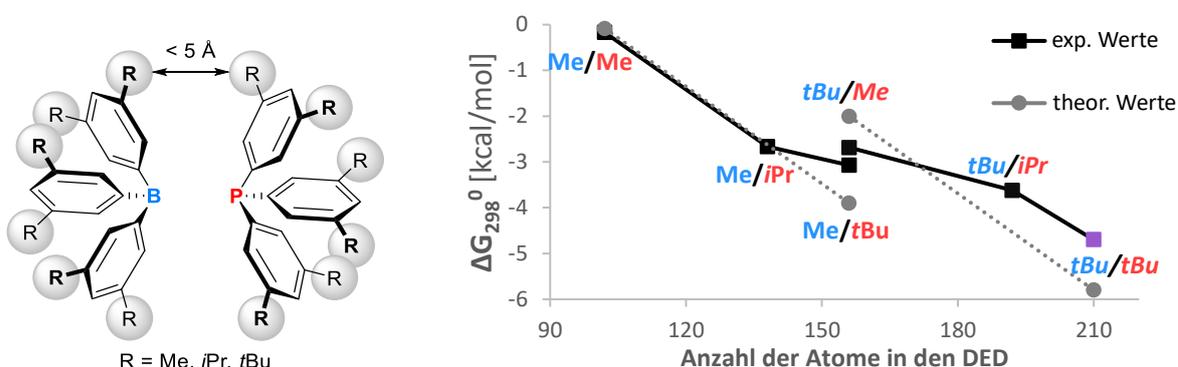
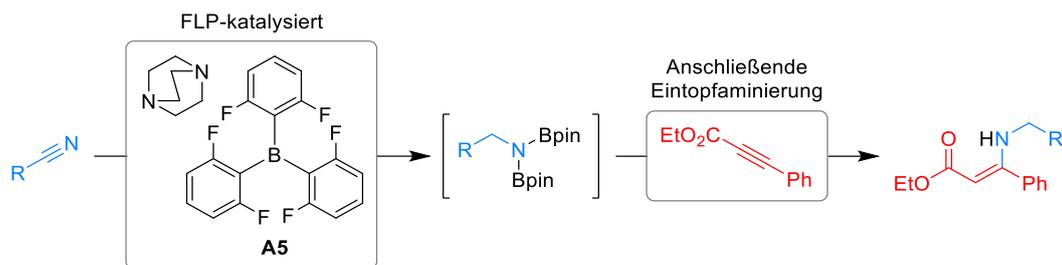


Abbildung 9: DED stabilisiertes Assoziationsprodukt von FLPs und ihre Assoziationsenergien. Der experimentelle Wert für *tBu/tBu* wurde aus DOSY-Messungen extrapoliert. *Die Anzahl an DED gibt die Summe der Atome in den Substituenten ohne Zentralatom an.

Für die bisher erstmalige systematische Bestimmung der thermodynamischen Parameter aus den Assoziationskonstanten der FLP erfolgte mit ^{31}P -NMR Titration und Diffusions-geordneter Spektroskopie (DOSY) bei variierenden Temperaturen. Ein ebenso großer Erfolg sind die durch GRIMME *et al.* berechneten theoretischen Werte dazu. Da bisherige statische Ansätze keine zu den experimentellen Werten passenden Ergebnisse lieferten, setzten Sie mit eindrucksvollen Konzepten für schwach wechselwirkende Moleküle ganz neue Maßstäbe.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden erstmals Nitrile unter milden Bedingungen FLP-initiiert hydroboriert. Mit der schwachen LEWIS-Säure Tris(2,6-difluorphenyl)boran (**A5**) und DABCO wurde die Wechselwirkung, und damit Inhibierung des Katalysators, zwischen LA und dem Nitril-Substrat reduziert. Dadurch kann das FLP mit HBpin reversibel ein Borenium- Hydridoborat bilden, welches wiederum die Reaktion katalysiert. DFT-Berechnungen und Kontrollversuche für den postulierten Mechanismus zeigten, dass das FLP die Reaktion initiiert und ein Borenium-Hydridoborat bildet. Für die Reaktion bedarf es ein Hydridoborat als Gegenion, welches das Hydrid auf das Substrat überträgt. Ebenso muss das Hydridoborat ein starker Hydriddonor sein. Aus den schwächeren Wechselwirkungen resultieren die milden Reaktionsbedingungen und ein deutlich größeres Substratspektrum.

4. Allgemeine Diskussion und Ausblick



Schema 22: FLP-katalysierte Hydroborierung von Nitrilen und anschließende Aminierung von Propiolaten.

Mittels dieses Katalysatorsystems wurden aliphatische und arylische Nitrile in hervorragenden Umsätzen hydroboriert und im Anschluss die entstandenen diborylierten Amine erfolgreich für die Aminierung von Propiolaten eingesetzt. Das Besondere ist die mögliche Ein-Topf-Reaktion der Hydroborierung und Aminierung ohne Isolation des Zwischenprodukts. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum konnten weitere Reagenzien zugegeben werden und ermöglichen eine diastereoselektive Ein-Topf-Synthese von *E*-3-Aminoacrylaten.

Zu guter Letzt wurden in Kollaboration mit der theoretischen Chemie der Universität Paderborn gemischtvalente Verbindungen hergestellt. In Computersimulationen wurde für die Moleküle **23** und **24** vorausgesagt, dass sie eine auf dem Overhauser-Effekt basierende Hyperpolarisation in isolierenden Festkörpern induzieren. Nach erfolgreicher Synthese der Substanzen wurde dieser, bisher nur für BDPA bekannte, Effekt in Hochfeld-EPR- und DNP-Messungen verifiziert und dabei gezeigt, dass er in den beiden neuen Radikalen um ein Vielfaches stärker ist. Hiermit wurde eine starke intermolekulare Wechselwirkung des Radikals einer sterisch gehinderten Lewis-Base zur Signalverstärkung in DNP-Messungen gezeigt.

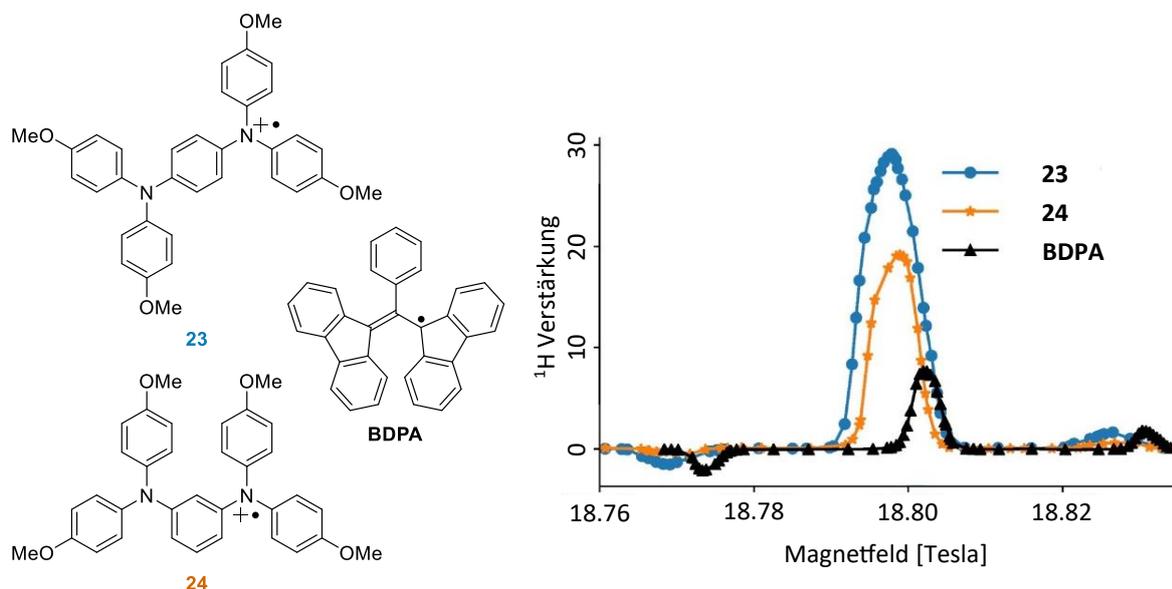


Abbildung 10: Gemischtvalente Radikale bei denen eine Hyperpolarisation basierend auf dem OVERHAUSER-Effekt in isolierenden Festkörpern nachgewiesen wurde. Das EPR Feldprofil (rechts) zeigt die durch die Radikale bedingte Verstärkung der Signale und wurde inhaltlich der Publikation 3 entnommen (es wurden Achsenwerte, -beschriftung und Benennung angepasst).^[197]

4.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit gezeigte einmalige Stabilisierung der Assoziation von frustrierten Lewis Paaren (FLP) und die Bestimmung der thermodynamischen Parameter, sowie die dazugehörigen Computersimulationen helfen bei der Interpretation des Mechanismus der durch FLP katalysierten Hydrierung. Angesichts der bestimmten Säurestärke und Basizität ist deutlich, dass die rein DED-stabilisierten FLP zu schwach für eine Polarisierung und damit H₂-Aktivierung sind.^[63] Zukünftig könnten stärkere, fluorierte LA und stärkere LB jeweils mit DED funktionalisiert werden, um das Existenzfenster des EC zu verlängern. Damit sollte eine weitere spektroskopische Untersuchung des EC und womöglich die Wechselwirkung des EC mit H₂ ermöglichen. Schlussendlich ist mit dieser Methode ein umfassender experimenteller Beweis für den Mechanismus der FLP-katalysierten Hydrierung vorrausichtlich realisierbar.

Hinsichtlich der Reduktion von Nitrilen ist der Einsatz von FLP wegen der starken Koordination ohne den Einsatz von geschützten Nitrilen bisher nur ein Ansatz mit einer Gold-Oberfläche als LA, dem Nitril als LB und mit niedrigen Umsätzen bekannt.^[57,198]

Die aus der Hydroborierung der Nitrilen gewonnenen Aminodiborane können bisher für die stereoselektive Aminierung von elektronenarmen Dreifachbindungen, sowie für Kondensationsreaktionen zusammen mit Carbonsäuren zu Amidinen und mit Aldehyden zu Iminen verwendet werden.^[127,143,154] Bei der polaren-kovalenten Bor-Stickstoff-Verbindung ist eine Addition an polare-ungesättigte Verbindungen denkbar, um 1,2-difunktionalisierte Moleküle zu synthetisieren.

In Anbetracht des jungen Forschungsthemas der gemischtvalenten Verbindungen als Polarisationsmittel in EPR und DNP-Messungen werden mit Hilfe der kooperativen theoretischen und praktischen Arbeit sicherlich weitere effizientere Moleküle entwickelt und synthetisiert. Überdies sind sie attraktiv für eine potentielle Anwendung unter physiologischen Bedingungen. Um die Hyperfeinstruktur, der Energieaufspaltung bei der Polarisation, in Untersuchung von Zellkulturen, in Gewebe oder Organismen bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, muss die Stabilität der Radikale geprüft und gegebenenfalls optimiert werden. Darüber hinaus sollten die Substrate für die Anwendung in polaren Medien hydrophiler substituiert werden, etwa durch Oligo- oder Polyethylenglycol, Proteine oder Natriumsulfonsäure.^[199] Als positiver Nebeneffekt sind polare Lösungsmittel dafür bekannt, diese Art von lokalisierten gemischtvalenten Verbindungen zu stabilisieren.^[200] Des Weiteren haben Forschungen gezeigt, dass Anthracen statt Benzen als Brücke der Stickstoffe stärkere elektronische Kupplungen zeigt, womit vielleicht eine höhere Aufspaltung der Hyperfeinstruktur erreicht werden kann.^[192,201]

4. Allgemeine Diskussion und Ausblick

5. Anhang

5.1. Abstract/ Kurzfassung der Dissertation

An understanding of macromolecular interactions is essential for the development of catalytic systems and thereby make chemical processes more ecological.

It is generally accepted, that frustrated LEWIS pairs (FLP) form an encounter complex (EC) by intermolecular interactions. This step is crucial for their reactivity as a catalyst. Therefore, new boranes, phosphanes and amines were synthesized, which enable the stabilization of the association product of their FLP through LONDON dispersion interactions. Thereby, the association was spectroscopically detectable and the attraction in the systematically selected FLP quantifiable. Furthermore, for the first time the thermodynamic parameters of the exergonic association of the FLP could be determined.

Secondly, the FLP-induced hydroboration of nitriles with a weak LEWIS acid and a nucleophilic base was established. With the weaker acid-base interactions, the formation of a catalytic borenium species and mild conditions were enabled. The resulting broader substrate spectrum of boranamines was subsequently used directly for the amination of electron-deficient propiolates.

Finally, novel mixed-valent compounds that induce hyperpolarization in isolated solids based on the nuclear OVERHAUSER effect were successfully developed. Consequently, such compounds can be used for dynamic nuclear polarization in solid state at ultra high magnetic field.

Um katalytische Systeme weiterentwickeln und chemische Prozesse ökologischer zu bekommen, ist ein Verständnis für die makromolekularen Wechselwirkungen unentbehrlich.

Allgemein akzeptiert ist, dass frustrierte LEWIS Paare (FLP) einen für die Reaktivität als Katalysator ausschlaggebenden Begegnungskomplexes (EC) durch intermolekulare Wechselwirkungen bilden. Dafür wurden neue Borane, Phosphane und Amine synthetisiert, die eine Assoziation in ihren FLP durch LONDON-Dispersionswechselwirkungen begünstigen. So gelang der spektroskopische Nachweis der Assoziation und die Anziehung in den systematisch gewählten FLP wurde quantifizierbar. Ferner wurden erstmalig die thermodynamischen Parameter der exergonischen Assoziation der FLP bestimmt.

Im zweiten Teil wurden Nitrile FLP-induziert, mit schwacher LEWIS Säure und einer nukleophilen Base, hydroboriert. Durch die reduzierte Säure-Base-Wechselwirkungen konnte sich eine katalytische Borenium-Spezies bilden und eine Umsetzung unter milden Bedingungen erfolgen. Das umfassende Spektrum an Boranaminen wurde direkt zur Aminierung elektronenarmer Propiolate verwendet.

Letztlich wurden erfolgreich neue gemischtvalente Verbindungen entwickelt, die eine auf dem Kern-OVERHAUSER-Effekt basierende Hyperpolarisierung in isolierten Matrizen induzieren. Solche Verbindungen können zur dynamischen Kernpolarisation bei ultrahohen Magnetfeldern in Festkörpern verwendet werden.

5. Anhang

5.2. Wissenschaftlicher Werdegang

Aus datenschutzrechtlichen Gründen nicht in der veröffentlichten Version enthalten.

5.3. Wissenschaftliche Beiträge.

5.3.1. Liste der Publikationen

1a) B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch, C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme, A. Hansen, J. Paradies, *Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202308752.

DOI: 10.1002/anie.202308752

1b) B. Sieland, M. Stahn, R. Schoch, C. Daniliuc, S. Spicher, S. Grimme, A. Hansen, J. Paradies, *Dispersion energy stabilized boron and phosphorus LEWIS pairs*, *Angew. Chem.* **2023**, 135, e202308752.

DOI: 10.1002/ange.202308752

2) B. Sieland, A. Hoppe, A. J. Stepen, and J. Paradies, *Frustrated LEWIS Par-Catalyzed Hydroboration of Nitriles: FLP Versus Borenum Catalysis*, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 3143-3148.

DOI 10.1002/adsc.202200525

3a) A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, and S. Pylaeva, *Mixed-Valence Compounds as Polarizing Agents for Overhauser Dynamic Nuclear Polarization in Solids*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15371-15375.

DOI: 10.1002/angie.202103215

3b) A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, and S. Pylaeva, *Gemischt-valente Verbindungen als polarisierende Mittel für die dynamische Kern-Overhauser-Polarisation in Festkörpern*, *Angew. Chem.* **2021**, 133, 15499-15503.

DOI: 10.1002/ange.202103215

4) F. A. Watt, B. Sieland, N. Dickmann, R. Schoch, R. Herbst-Irmer, H. Ott, J. Paradies, D. Kuckling and S. Hohloch; *Coupling of CO₂ and epoxides catalysed by novel N-fused mesoionic carbene complexes of nickel (II)*, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 17361.

DOI: 10.1039/d1dt03311e

5.3.2. Posterbeiträge

B. Sieland, J. Paradies, *“Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated LEWIS Pairs by Dispersion Energy Donors”*, **“JCF Bring Your Own Poster”**, Paderborn, Germany, 05.12.2018.

B. Sieland, J. Paradies, *“Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated LEWIS Pairs by Dispersion Energy Donors”*, **3rd SPP 1807 Workshop**, Erlangen, Germany, 25.02-26.02.2019.

B. Sieland, J. Paradies, *“Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated LEWIS Pairs by Dispersion Energy Donors”*, **“JCF Bring Your Own Poster”**, Paderborn, Germany, 27.02.2020.

5. Anhang

5.3.3. Vorträge

B. Sieland, J. Paradies, "*Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated Lewis Pairs by Dispersion Energy Donors*", **3rd SPP 1807 Summer School**, Hamburg, Germany, 22.07-25.07.2018.

B. Sieland, J. Paradies, "*Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated Lewis Pairs by Dispersion Energy Donors*", **4th SPP 1807 Summer School**, Paderborn, Germany, 16.07-19.07.2019.

B. Sieland, J. Paradies, "*Stabilization of Encounter Complexes of Intermolecular Frustrated Lewis Pairs by Dispersion Energy Donors*", **5th SPP 1807 Winter School**, online, Germany, 04.03-05.03.2021.

5.4. Erklärungen

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich, Benedikt Sieland, geboren am 14.04.1989 in Bad Pyrmont, die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 31. März 2021 an. Erlassen von der Universität Paderborn aufgrund des §2 Abs. 4 und §67 Abs. 3 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 16. September 2014 (GV.NRW. S. 547), zuletzt geändert durch Art. 1 des Gesetzes vom 1. Dezember 2020 (GV. NRW. S. 1110).

_____, Paderborn den 29.02.2024
(Benedikt Sieland)

Eidesstattliche Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Benedikt Sieland, geboren am 14.04.1989 in Bad Pyrmont, dass ich die vorliegende Dissertation „*Intermolekulare Wechselwirkungen in frustrierten LEWIS Paaren*“ unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jan Paradies eigenständig angefertigt habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind an entsprechenden Stellen genannt, gekennzeichnet und vorschriftsmäßig zitiert. Ebenso erkläre ich, dass ich die Arbeit weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Promotionsbehörde vorgelegt habe

_____, Paderborn den 29.02.2024
(Benedikt Sieland)

5. Anhang

5.5. Abkürzungsverzeichnis

Å	ÅNGSTRÖM
A-Wert	WINSTEIN–HOLNESS Parameter (<i>A-value</i>)
Bcat	Katecholboranrest
BDPA	α,γ -Bisdiphenyl- β -phenylallylradikal
BET	<i>back electron transfer</i> (Rückübertragung eines Elektrons)
Bpin	Pinakolboranrest
CC	<i>coupled cluster</i> (Computersimulation)
D	Diffusionskoeffizient
d	Gleichgewichtsabstand von Atomen in Molekulkristallen und Edelgasen, VAN DER WAALS-Radius
DABCO	1,4-Diaza-(2.2.2)-dicyclooctan
DED	<i>dispersion energy donor</i> (Dispersionsenergiedonor)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (Computersimulation)
DNP	<i>dynamic nuclear polarization</i> (dynamische Kernpolarisierung)
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i> (zeitabhängige Diffusions-NMR-Messung)
E_x	Energie von Variable x
EC	<i>encounter complex</i> (Begegnungskomplex)
EDA	<i>electron-donor-acceptor complex</i> (Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex)
EF	<i>electric field</i> (elektrisches Feld)
EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (Elektronenspinresonanz)
ET	<i>electron transfer</i> (Elektronenübertragung)
F	<i>force</i> (Kraft, physikalische Größe)
FLP	<i>frustrated LEWIS pair</i> (Frustriertes LEWIS Paar)
FRP	<i>frustrated radical pair</i> (frustriertes Radikalpaar)
HBpin	Pinakolboran
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HOESY	<i>heteronuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> (NMR mit Spin Übertragung von zwei Heteroatomen durch den Kern-Overhauser-Effekt)
K_a	Gleichgewichtskonstante der Assoziation
LA	<i>LEWIS acid</i> (LEWIS Säure)
LB	<i>LEWIS base</i> (LEWIS Base)

LDF	LONDON <i>dispersion forces</i> (LONDON-Dispersionswechselwirkungen)
LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i> (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAS	<i>magic angle spinning</i> (Rotation im magischen Winkel)
MD	Molekulardynamik (Computersimulation)
MV	<i>mixed valence compound</i> (gemischtvalente Verbindung)
NMR	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
NOE	<i>nuclear Overhauser effect</i> (Kern-Overhauser-Effekt)
NOESY	<i>nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i> (NMR mit Spin Übertragung durch den Kern-Overhauser-Effekt)
PMP	<i>para</i> -Methoxyphenylrest
r	Abstand
RT	Raumtemperatur
SET	<i>single electron transfer</i> (Ein-Elektronen-Übertragung)
TPA	Triphenylamin
TPB	N ⁴ ,N ⁴ ,N ^{4'} ,N ^{4'} -Tetraphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamin
ÜZ	Übergangszustand
vdW	VAN DER WAALS-Wechselwirkungen

5.6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in die Technische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [2] J. Kielhorn, C. Melber, D. Keller, I. Mangelsdorf, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2002**, *205*, 417.
- [3] a) P. M. H. Kroneck, M. E. Sosa Torres (Eds.) *Metal Ions in Life Sciences, volume 21*, de Gruyter, Berlin, Boston, **2021**; b) M. R. Bleackley, R. T. A. Macgillivray, *BioMetals* **2011**, *24*, 785; c) K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2017**, *36*, 4071.
- [4] a) European Medicines Agency, *Implementation strategy of ICH Q3D guideline. Elemental impurities*, London, **2016**; b) European Medicines Agency, *ICH guideline Q3D (R2) on elemental impurities*, **2022**.
- [5] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [6] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050.
- [7] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196.
- [8] a) F. Birol, *The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities*. Report prepared by the IEA for the G20, Japan, **2023**; b) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [9] J. Daru, I. Bakó, A. Stirling, I. Pápai, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6049.
- [10] L. Liu, B. Lukose, P. Jaque, B. Ensing, *Green Energy Environ.* **2019**, *4*, 20.
- [11] A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends in Chem.* **2019**, *1*, 35.
- [12] A. R. Jupp, *Dalton trans.* **2022**, *51*, 10681.
- [13] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338.
- [14] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384.
- [15] F. Holtrop, C. Helling, M. Lutz, N. P. van Leest, B. de Bruin, J. C. Slootweg, *Synlett* **2022**, 112.
- [16] K. Sreenath, C. V. Suneesh, V. K. R. Kumar, K. R. Gopidas, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3245.
- [17] Q. Song, M. Xu, B. Zhang, M. He, X. Guo, J. Nie, Y. Xing, X. Liang, Y. Chang, *Adv. Healthcare Mater.* **2023**, *12*, e2300484.
- [18] S. Pylaeva, K. L. Ivanov, M. Baldus, D. Sebastiani, H. Elgabarty, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2137.
- [19] R. G. Mortimer, *Physical chemistry*, Harcourt Academic Press, San Diego, **2000**.
- [20] H. P. Latscha, H. A. Klein, M. Mutz, *Allgemeine Chemie. Chemie-Basiswissen I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [21] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274.
- [22] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie. Mit DVD*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [23] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.

- [24] a) P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, 308; b) I. V. Alabugin, *Stereoelectronic effects. A bridge between structure and reactivity*, Wiley, Chichester West Sussex UK, Hoboken NJ USA, **2016**.
- [25] A. Kolocouris, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1842.
- [26] M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 692.
- [27] M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 737.
- [28] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757.
- [29] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12639.
- [30] S. N. Steinmann, M. D. Wodrich, C. Corminboeuf, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, 127, 429.
- [31] E. Solel, M. Ruth, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 20837.
- [32] a) S. Winstein/N. J. Holness; b) K. B. Wiberg, J. D. Hammer, H. Castejon, W. F. Bailey, E. L. DeLeon, R. M. Jarret, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2085.
- [33] J. I. Seeman.
- [34] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1444.
- [35] a) M. Kolář, T. Kubař, P. Hobza, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 8038; b) M. Bursch, E. Caldeweyher, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Ehlert, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 258; c) C. E. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Chem. rev.* **2000**, 100, 3999; d) A. J. Stone, *Science* **2008**, 321, 787; e) R. Medel, A. Camiruaga, R. T. Saragi, P. Pinacho, C. Pérez, M. Schnell, A. Lesarri, M. A. Suhm, J. A. Fernández, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 23610; f) D. H. Zaitsau, R. Ludwig, S. P. Verevkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 7398; g) A. Fabrizio, C. Corminboeuf, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 464.
- [36] M. Krasowska, W. B. Schneider, M. Mehring, A. A. Auer, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 10238.
- [37] R. Pollice, F. Fleckenstein, I. Shenderovich, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14281.
- [38] L. Yang, C. Adam, G. S. Nichol, S. L. Cockroft, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 1006.
- [39] M. A. Strauss, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 779.
- [40] S. Rösel, C. Balestrieri, P. R. Schreiner, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 405.
- [41] D. van Craen, W. H. Rath, M. Huth, L. Kemp, C. Räuber, J. M. Wollschläger, C. A. Schalley, A. Valkonen, K. Rissanen, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16959.
- [42] M. A. Strauss, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 295.
- [43] J. Volkmann, D. Kohrs, H. A. Wegner, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202300268.
- [44] M. M. Quesada Moreno, P. Pinacho, C. Pérez, M. Šekutor, P. R. Schreiner, M. Schnell, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 10817.
- [45] D. J. Liptrot, P. P. Power, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1.
- [46] S. T. Holmes, R. W. Schurko, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 1809.

5. Anhang

- [47] a) F. Hof, D. M. Scofield, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5166; b) F. R. Fischer, P. A. Wood, F. H. Allen, F. Diederich, *PNAS* **2008**, 17290; c) R. E. Carter, B. Nilsson, K. Olsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 6155-6159; d) L. Rummel, M. H. J. Domanski, H. Hausmann, J. Becker, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202204393.
- [48] G. P. Junor, E. A. Romero, X. Chen, R. Jazzar, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2875.
- [49] M. H. Lyttle, A. Streitwieser Jr., R. Q. Kluttz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 3233.
- [50] N. L. Allinger, M. Frierson, F. A. Van-Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 4592.
- [51] a) P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305; b) D. Brynn Hibbert, P. Thordarson, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12792.
- [52] L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 112.
- [53] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2019**.
- [54] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 325.
- [55] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968.
- [56] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton trans.* **2007**, 3407.
- [57] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701.
- [58] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880.
- [59] a) S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Luy, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8056; b) C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton trans.* **2013**, *42*, 630; c) L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7492; d) L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7640; e) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433.
- [60] H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- [61] 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.
- [62] R. Zhou, Z. P. Tavandashti, J. H. H. Paradies, *SynOpen* **2023**, 46.
- [63] G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [64] a) B. Waerder, M. Pieper, L. A. Körte, T. A. Kinder, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13416; b) O. J. Metters, S. J. K. Forrest, H. A. Sparkes, I. Manners, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1994; c) D. J. Scott, N. A. Phillips, J. S. Sapsford, A. C. Deacy, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14738; d) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728; e) T. vom Stein, M. Pérez, R. Dobrovetsky, D. Winkelhaus, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10178; f) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003; g) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **2012**, *51*, 8272; h) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381; i) E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306.
- [65] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594.
- [66] C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643.
- [67] A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567.
- [68] E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918.
- [69] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc et al., *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213.
- [70] M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559.
- [71] L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10164.
- [72] a) K. Chernichenko, A. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 718; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813; c) J. S. Sapsford, D. Csókás, R. C. Turnell-Ritson, L. A. Parkin, A. D. Crawford, I. Pápai, A. E. Ashley, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9143; d) A. J. Stepen, M. Bursch, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15253.
- [73] T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809.
- [74] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218.
- [75] N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 159.
- [76] L. Köring, N. A. Sitte, M. Bursch, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14179.
- [77] J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170.
- [78] J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3592.
- [79] M. Ghara, H. Mondal, R. Pal, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 4561.
- [80] a) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072; b) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469; c) C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280; d) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942; e) H. Li, L. Zhao, G. Lu, Y. Mo, Z.-X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5268.
- [81] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435.
- [82] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701.
- [83] S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402.
- [84] T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425.
- [85] C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 235.
- [86] U. Gellrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4779.

5. Anhang

- [87] G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 865.
- [88] I. Bakó, A. Stirling, S. Bálint, I. Pápai, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 9023.
- [89] a) M. Pu, T. Privalov, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 154305; b) M. Pu, M. Heshmat, T. Privalov, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 14303; c) X. Liu, X. Wang, Y. Li, T. Yu, W. Zhao, L. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 12541.
- [90] G. Skara, F. de Vleeschouwer, P. Geerlings, F. de Proft, B. Pinter, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 16024.
- [91] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029.
- [92] H. W. Kim, Y. M. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13348.
- [93] G. Skara, B. Pinter, J. Top, P. Geerlings, F. de Proft, F. de Vleeschouwer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5510.
- [94] P. Spies, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 333.
- [95] L. L. Zeonjuk, N. Vankova, A. Mavrandonakis, T. Heine, G.-V. Röschenhaler, J. Eicher, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17413.
- [96] N. E. Jacobsen, *NMR Spectroscopy explained. Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2007**.
- [97] A. C. Shaikh, J. M. Veleta, J. Moutet, T. L. Gianetti, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4841.
- [98] L. C. Brown, J. M. Hogg, M. Gilmore, L. Moura, S. Imberti, S. Gärtner, H. Q. N. Gunaratne, R. J. O'Donnell, N. Artioli, J. D. Holbrey et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8689.
- [99] L. R. Marques, R. A. Ando, *ChemPhysChem* **2023**, *24*, e202200715.
- [100] L. R. Marques, R. A. Ando, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 522.
- [101] L. Liu, B. Lukose, B. Ensing, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2046.
- [102] F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2017**, *375*.
- [103] P. A. Dub, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2604.
- [104] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689.
- [105] A. Hamza, A. Stirling, T. András Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416.
- [106] T. Özgün, K. Bergander, L. Liu, C. G. Daniliuc, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11958.
- [107] A. Y. Houghton, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8785.
- [108] J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Inés, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11016.
- [109] S. Schwendemann, T. A. Tumay, K. V. Axenov, I. Peuser, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2010**, *29*, 1067.
- [110] L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Oña-Burgos, K. Kaupmees, M. Lőkóv, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2788.
- [111] a) J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638; b) B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12367.

- [112] L. Greb, C.-G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5876.
- [113] M.-A. Courtemanche, A. P. Pulis, É. Rochette, M.-A. Légaré, D. W. Stephan, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9797.
- [114] D. Yepes, P. Jaque, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8833.
- [115] J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 283.
- [116] A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12219.
- [117] a) M. Hasenbeck, T. Müller, U. Gellrich, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 2438; b) R. Li, Y. Chen, K. Jiang, F. Wang, C. Lu, J. Nie, Z. Chen, G. Yang, Y.-C. Chen, Y. Zhao et al., *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1217; c) T. Mahdi, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12418; d) C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Debrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1371; e) K. Chernichenko, M. Lindqvist, B. Kótai, M. Nieger, K. Sorochkina, I. Pápai, T. Repo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4860; f) M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F.-G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 510.
- [118] a) C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke, K. Bussmann, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, J. L. Petersen, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr et al., *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6108; b) G. Wicker, R. Schoch, J. Paradies, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3626; c) R. Zhou, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 6334.
- [119] H. Fang, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11394.
- [120] Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10158.
- [121] S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422.
- [122] a) B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *1*; b) S.-I. Murahashi, T. Naota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 1805; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385; d) V. Bonatto, R. F. Lameiro, F. R. Rocho, J. Lameira, A. Leitão, C. A. Montanari, *RSC Med. Chem.* **2023**, *14*, 201; e) R. Vishwakarma, C. Gadipelly, L. K. Mannepalli, *ChemistrySelect* **2022**, *7*.
- [123] a) W. Tang, X. Zhang, *Chem. rev.* **2003**, *103*, 3029; b) S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. rev.* **1999**, *99*, 1069; c) O. I. Afanasyev, E. Kuchuk, D. L. Usanov, D. Chusov, *Chem. rev.* **2019**, *119*, 11857.
- [124] a) T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Zimmer-De Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, *26*, 5940; b) C. Gunanathan, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3381; c) K. Rajesh, B. Duddle, O. Blacque, H. Berke, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1479.
- [125] a) A. Mukherjee, D. Srimani, S. Chakraborty, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888; b) S. Lange, S. Elangovan, C. Cordes, A. Spannenberg, H. Jiao, H. Junge, S. Bachmann, M. Scalone, C. Topf, K. Junge et al., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4768; c) S. Chakraborty, G. Leitius, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1812; d) S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809; e) R. Adam, C. B. Bheeter, J. R. Cabrero-Antonino, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 842.

5. Anhang

- [126] R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7854.
- [127] C. Ghosh, S. Kim, M. R. Mena, J.-H. Kim, R. Pal, C. L. Rock, T. L. Groy, M.-H. Baik, R. J. Trovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15327.
- [128] N. G. Gaylord.
- [129] a) S. Nave, R. P. Sonawane, T. G. Elford, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17096; b) D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10009; c) L. Chausset-Boissarie, K. Ghozati, E. LaBine, J. L.-Y. Chen, V. K. Aggarwal, C. M. Crudden, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17698; d) D. Leonori, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1082; e) J. Zhou, J. H. J. Berthel, M. W. Kuntze-Fechner, A. Friedrich, T. B. Marder, U. Radius, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5789; f) C. Sandford, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5481; g) A. A. Thomas, A. F. Zahrt, C. P. Delaney, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4401; h) R. S. Mega, V. K. Duong, A. Noble, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4375.
- [130] a) Charles E. Tucker/Jessica Davidson/Paul Knochel; b) Y.-L. Song, *Synlett* **2000**, 1210.
- [131] D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2575.
- [132] R. Thenarukandiyil, V. Satheesh, L. J. W. Shimon, G. de Ruiter, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 999.
- [133] A. Bismuto, M. J. Cowley, S. P. Thomas, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2001.
- [134] Y. Ding, X. Ma, Y. Liu, W. Liu, Z. Yang, H. W. Roesky, *Organometallics* **2019**, *38*, 3092.
- [135] P. Ghosh, A. Jacobi von Wangelin, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 960.
- [136] D. Bedi, A. Brar, M. Findlater, *Green Chem.* **2020**, *22*, 1125.
- [137] X. He, B. Yan, C. Ni, Y. Zhao, Z. Yang, X. Ma, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 196.
- [138] A. D. Bage, T. A. Hunt, S. P. Thomas, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4107.
- [139] a) A. D. Bage, K. Nicholson, T. A. Hunt, T. Langer, S. P. Thomas, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13479; b) K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 9350; c) S. A. Westcott, H. P. Blom, MarderTodd B., R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 8863; d) S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, 2175; e) Y. Suseela, M. Periasamy, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, *47*; f) N. W. J. Ang, C. S. Buetter, S. Docherty, A. Bismuto, J. R. Carney, J. H. Docherty, M. J. Cowley, S. P. Thomas, *Synth.* **2018**, 803.
- [140] L. J. Bole, M. Uzelac, A. Hernán-Gómez, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, E. Hevia, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13784.
- [141] a) T. C. Johnstone, G. N. J. H. Wee, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5881; b) S. J. Geier, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3476.
- [142] Q. Yin, Y. Soltani, R. L. Melen, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 2381.
- [143] A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455.

- [144] C. Solé, E. Fernández, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11561.
- [145] a) A. Issaian, K. N. Tu, S. A. Blum, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2598; b) N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leitao, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098; c) M. Rauser, D. P. Warzecha, M. Niggemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5903; d) M. Rauser, C. Ascheberg, M. Niggemann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11728.
- [146] M. Suginome, L. Uehlin, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13196.
- [147] P. G. Jessop, S. Trakhtenberg, J. Warner in *ACS Symposium Series, Vol. 1000* (Eds.: W. H. Flank, M. A. Abraham, M. A. Matthews), American Chemical Society, Washington, **op. 2009**, pp. 401–436.
- [148] A. Šterman, I. Sosič, S. Gobec, Z. Časar, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2991.
- [149] E. Chong, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10144.
- [150] K. Yuan, S. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1462.
- [151] J. Lv, B. Zhao, L. Liu, Y. Han, Y. Yuan, Z. Shi, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 4054.
- [152] Q. Xie, G. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14422.
- [153] K. A. Gudun, A. Slamova, D. Hayrapetyan, A. Y. Khalimon, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4963.
- [154] T. Kitano, T. Komuro, H. Tobita, *Organometallics* **2019**, *38*, 1417.
- [155] C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1705.
- [156] M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2003.
- [157] a) V. K. Pandey, C. S. Tiwari, A. Rit, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1681; b) S. Pradhan, R. V. Sankar, C. Gunanathan, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 12386.
- [158] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [159] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001.
- [160] M. Ju, Z. Lu, L. F. T. Novaes, J. I. Martinez Alvarado, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 19478.
- [161] D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625.
- [162] L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259.
- [163] L. Wang, K. Samigullin, M. Wagner, A. C. McQuilken, T. H. Warren, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11015.
- [164] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252.
- [165] C. J. Harlan, T. Hascall, E. Fujita, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7274.
- [166] X. Zheng, X. Wang, Y. Qiu, Y. Li, C. Zhou, Y. Sui, Y. Li, J. Ma, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14912.
- [167] A. Merk, H. Großekappenberg, M. Schmidtman, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15267.

5. Anhang

- [168] F. Holtrop, A. R. Jupp, N. P. van Leest, M. Paradiz Dominguez, R. M. Williams, A. M. Brouwer, B. de Bruin, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9005.
- [169] T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 9019.
- [170] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811.
- [171] Y. Soltani, A. Dasgupta, T. A. Gazis, D. M. Ould, E. Richards, B. Slater, K. Stefkova, V. Y. Vladimirov, L. C. Wilkins, D. Willcox et al., *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100016.
- [172] D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 74.
- [173] H. Zipse in *Topics in current chemistry* (Ed.: A. Gansäuer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 163–189.
- [174] S. C. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4440.
- [175] O. Yurchenko, D. Freytag, L. zur Borg, R. Zentel, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 30.
- [176] P. Blanchard, C. Malacrida, C. Cabanetos, J. Roncali, S. Ludwigs, *Polym. Int.* **2019**, *68*, 589.
- [177] J. Thiele, H. Balhorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463.
- [178] A. E. Tschitschibabin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1810.
- [179] Y. Patil, R. Misra, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 13020.
- [180] a) T. Mikie, I. Osaka, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 14262; b) S. H. Piao, M. Bhaumik, A. Maity, H. J. Choi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1861; c) A. Mishra, G. D. Sharma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219245; d) O. F. Al Sharif, L. M. Nhari, R. M. El-Shishtawy, A. M. Asiri, *Mater. Today Chem.* **2023**, *29*, 101453; e) F. Du, D. Li, S. Ge, S. Xie, M. Tang, Z. Xu, E. Wang, S. Wang, B. Z. Tang, *Dyes and Pigments* **2021**, *194*, 109640; f) K. R. Reddy, B. Hemavathi, G. R. Balakrishna, A. V. Raghu, S. Naveen, M. V. Shankar in *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, **2019**, pp. 357–379; g) T. Sun, J. Xie, W. Guo, D.-S. Li, Q. Zhang, *Adv. Energy Mat.* **2020**, *10*.
- [181] N. Schopp, V. V. Brus, *Energies* **2022**, *15*, 4639.
- [182] a) D. T. Breslin, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7557; b) S. Amthor, B. Noller, C. Lambert, *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141.
- [183] a) P. Hou, S. Peschtrich, W. Feuerstein, R. Schoch, S. Hohloch, F. Breher, J. Paradies, *ChemistryOpen* **2023**, e202300003; b) H. You, H. Kang, D. Kim, J. S. Park, J.-W. Lee, S. Lee, F. S. Kim, B. J. Kim, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 3520.
- [184] P. Hou, S. Peschtrich, N. Huber, W. Feuerstein, A. Bihlmeier, I. Krummenacher, R. Schoch, W. Klopper, F. Breher, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200478.
- [185] Y. Su, X. Wang, X. Zheng, Z. Zhang, Y. Song, Y. Sui, Y. Li, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2857.
- [186] a) X. Zhu, H. Tsuji, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16342; b) M. Abe, *Chem. rev.* **2013**, *113*, 7011; c) Y. Su, X. Wang, Y. Li, Y. Song, Y. Sui, X. Wang, *Angew. Chem.*

- Int. Ed.* **2015**, *54*, 1634; d) Y. Su, X. Wang, Y. Li, Y. Song, Y. Sui, X. Wang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1654.
- [187] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 3988-2989.
- [188] H. Taube, *Science* **1984**, *226*, 1028.
- [189] M. Renz, K. Theilacker, C. Lambert, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292.
- [190] S. Kong, S. Tang, T. Wang, Y. Zhao, Q. Sun, Y. Zhao, X. Wang, *CCS Chem* **2023**, *5*, 334.
- [191] a) J. Zhang, Z. Chen, L. Yang, F.-F. Pan, G.-A. Yu, J. Yin, S. H. Liu, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36310; b) A. Heckmann, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5515; c) Q. Hao, Z.-J. Li, B. Bai, X. Zhang, Y.-W. Zhong, L.-J. Wan, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12498; d) M. Uebe, A. Ito, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1692.
- [192] C. Lambert, C. Risko, V. Coropceanu, J. Schelter, S. Amthor, N. E. Gruhn, J. C. Durivage, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8508.
- [193] a) A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 326; b) J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8541; c) J. M. Chudomel, B. Yang, M. D. Barnes, M. Achermann, J. T. Mague, P. M. Lahti, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8361; d) E. I. Romadina, I. A. Volodin, K. J. Stevenson, P. A. Troshin, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 8303; e) Z. Wu, L. Ma, P. Liu, C. Zhou, S. Ning, A. El-Shafei, X. Zhao, X. Hou, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10903.
- [194] a) M. Rosay, V. Weis, K. E. Kreischer, R. J. Temkin, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3214; b) K.-N. Hu, H. Yu, T. M. Swager, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10844.
- [195] G. Menzildjian, J. Schlagnitweit, G. Casano, O. Ouari, D. Gajan, A. Lesage, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6120.
- [196] T. V. Can, M. A. Caporini, F. Mentink-Vigier, B. Corzilius, J. J. Walish, M. Rosay, W. E. Maas, M. Baldus, S. Vega, T. M. Swager et al., *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 64202.
- [197] A. Gurinov, B. Sieland, A. Kuzhelev, H. Elgabarty, T. D. Kühne, T. Prisner, J. Paradies, M. Baldus, K. L. Ivanov, S. Pylaeva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 15371.
- [198] a) G. Lu, P. Zhang, D. Sun, L. Wang, K. Zhou, Z.-X. Wang, G.-C. Guo, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1082; b) C.-X. Guo, K. Schwedtmann, J. Fidelius, F. Hennersdorf, A. Dickschat, A. Bauzá, A. Frontera, J. J. Weigand, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 13709.
- [199] a) T. Biedenbänder, V. Aladin, S. Saeidpour, B. Corzilius, *Chem. rev.* **2022**, *122*, 9738; b) H. Kouno, K. Orihashi, K. Nishimura, Y. Kawashima, K. Tateishi, T. Uesaka, N. Kimizuka, N. Yanai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3717.
- [200] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [201] a) P. N. Taylor, A. P. Wylie, J. Huuskonen, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 986; b) B. F. Duerr, Y. S. Chung, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2120.