

# Nachweis von Diwasserstoffbrücken in einem chiralen Amin-Boran-Komplex in Lösung mittels VCD-Spektroskopie\*\*

Christian Merten,\* Christopher J. Berger, Robert McDonald und Yunjie Xu\*

**Abstract:** Infrarot- und Schwingungszirkulardichroismus-Spektren (vibrational circular dichroism, VCD) eines chiralen Amin-Borans in Lösung werden diskutiert. Durch Vergleich experimenteller und berechneter Spektren kann erstmals die Bildung von durch Diwasserstoffbrücken gebundenen Dimeren in Lösung nachgewiesen werden. Die VCD-Banden der Dimere zeigen eine hohe Empfindlichkeit für die Bindungstopologie der Diwasserstoffbrücken, so dass detaillierte Strukturinformationen abgeleitet werden können. Weiterhin kann gezeigt werden, dass das Diwasserstoffbrückennetzwerk in Lösung und im kristallinen Zustand unterschiedlich ist.

**A**minboran ( $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ ) und verwandte Verbindungen haben als potenzielle Wasserstoff-Speichermaterialien und als Katalysatoren für Wasserstoff-Eliminierungsreaktionen in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erregt.<sup>[1]</sup> Die Materialien wurden sehr detailliert im festen Zustand charakterisiert, es finden sich aber auch spektroskopische Arbeiten zum Verhalten in Lösung und in der Gasphase. Aminboran und einige seiner Derivate sind auch von einem eher grundlegenden Blickpunkt aus interessant, da sie eine besondere Art von Wasserstoffbrücken, die sogenannte Diwasserstoffbrücke (DHB), ausbilden können. In dieser DHB stellt das Boran ein hydridisches Wasserstoffatom zur Verfügung, das in einer Bindung mit dem Proton der Amingruppe als Akzeptor fungiert ( $\text{N-H}^{\delta+}\cdots\text{H-B}$ ).<sup>[2]</sup>

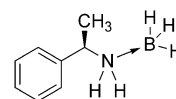
Seit der ersten Definition dieser neuen Art von Wasserstoffbrücke basierend auf einer Datensatzanalyse der Cambridge Structure Database (CSD) durch Crabtree et al.<sup>[3]</sup> haben DHBs das Interesse von Theoretikern und Experimentatoren auf sich gezogen. Der Schwerpunkt der meisten experimentellen Arbeiten lag dabei auf der Charakterisie-

rung von N-H $\cdots$ H-B-Wechselwirkungen in Einkristallen. Für eine DHB konnten ein Mittelwert von 1.96 Å für den H $\cdots$ H-Abstand (1.7–2.2 Å), ein durchschnittlicher N-H $\cdots$ H-Winkel von 149° (117–171°) und ein B-H $\cdots$ H-Winkel von 120° (90–171°) abgeleitet werden.<sup>[3]</sup>

In der Kristallstruktur von Aminboran sind das Stickstoff- und das Boratom in einer Linie angeordnet und je nach Kristallphase durch zwei (tetragonale Phase) oder drei DHB-Paare (orthorhombische Phase) verbunden.<sup>[4]</sup> Cramer und Gladfelder haben in einer theoretischen Arbeit gezeigt, dass die in der Gasphase stabilste Dimerstruktur ( $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ )<sub>2</sub> einer  $C_{2h}$ -symmetrischen Kopf-Schwanz-Anordnung mit zwei verbrückenden DHB-Paaren entspricht.<sup>[5]</sup> Der für diese Struktur erhaltene H-H-Abstand von 1.99 Å und die Bindungswinkel von 144.8° und 88.6° für die N-H $\cdots$ HB- und NH $\cdots$ H-B-Einheiten fallen dabei in die aus Kristallstrukturdaten abgeleiteten charakteristischen Bereiche.

In Lösung konnten DHBs bisher nur indirekt mittels IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch die Veränderung von Schwingungsfrequenzen oder chemischen Verschiebungen nachgewiesen werden.<sup>[2b]</sup> Obwohl die ersten experimentellen infrarotspektroskopischen Untersuchungen zu DHBs in Lösung bis in die 1970er Jahre zurück reichen<sup>[6]</sup> wurden bisher nur wenige weitere IR-Untersuchungen zu DHBs berichtet. Dies hängt vermutlich zu einem großen Teil damit zusammen, dass es schwierig ist, basierend auf den breiten IR-Banden in Lösung gesicherte Aussagen zu den DHB-spezifischen Bindungsverhältnissen in Lösung zu treffen.<sup>[1,7]</sup>

Hier berichten wir über die erstmalige Charakterisierung eines chiralen Amin-Boran-Addukts,  $\alpha$ -Methylbenzylamin-Boran (MBA-BH<sub>3</sub>, **1**, Schema 1), in Lösung basierend auf einer experimentellen und theoretischen Analyse seines Schwingungszirkulardichroismus (vibrational circular dichroism, VCD). Die VCD-Spektroskopie kann nicht zur Bestimmung der absoluten Konfigurationen chiraler Moleküle genutzt werden.<sup>[8]</sup> Sie ist auch bestens geeignet, um Strukturanalysen für unterschiedlichste Klassen chiraler Materialien durchzuführen, die von kleinen chiralen Molekülen und Übergangsmetallkomplexen<sup>[9]</sup> bis zu (Bio)Polymeren reichen.<sup>[10]</sup> Sie reagiert weiterhin sehr empfindlich auf Konformationsveränderungen sowie inter- und intramolekulare Wechselwirkungen. Dies konnte beispielsweise in Arbeiten zur Solvatisierung chiraler Moleküle,<sup>[11]</sup> zu ihrem Aggregationsverhalten<sup>[12]</sup> und zur Untersuchung der chiralen Induktion<sup>[13]</sup> genutzt werden. Dieser Beitrag zeigt, dass es mit der VCD-Spektroskopie auch möglich ist, die durch DHBs gebundenen Dimere (**1**)<sub>2</sub> in Lösung nachzu-



**Schema 1.** Struktur des R-Enantiomers des Amin-Borans **1**.

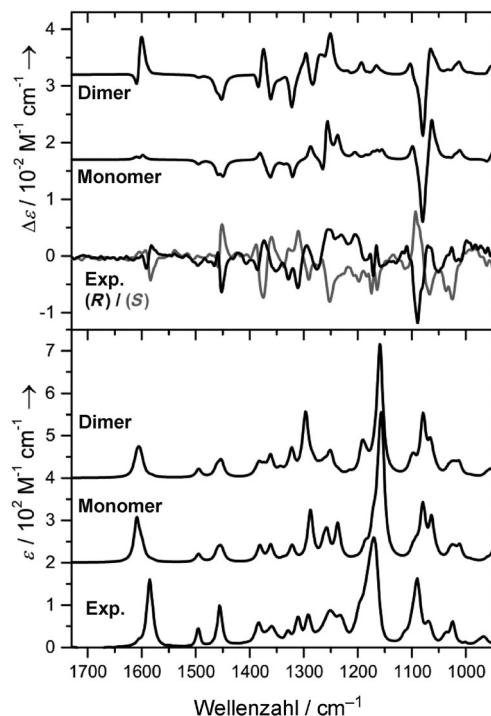
[\*] Dr. C. Merten  
Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum  
44801 Bochum (Deutschland)  
E-Mail: christian.merten@ruhr-uni-bochum.de  
C. J. Berger, Dr. R. McDonald, Prof. Dr. Y. Xu  
Department of Chemistry, University of Alberta  
Edmonton, T6G2G2 (Kanada)  
E-Mail: yunjie.xu@ualberta.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Alberta, dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und den Exzellenzcluster RESOLV (EXC 1069) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Wir danken Prof. Eric Rivard für Zugang zu Syntheseausrüstung. C.M. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. Y.X. ist Tier I (senior) Canada Research Chair in Chirality and Chirality Recognition. VCD = Schwingungszirkulardichroismus.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403690> zu finden.

weisen. Dies macht die VCD-Spektroskopie zu einem interessanten Charakterisierungsverfahren für die Bindungsverhältnisse in DHBs in Lösung.

Das Zielmolekül **1** wurde durch eine einfache Reaktion zwischen enantiomerenreinem  $\alpha$ -MBA und dem Boranaddukt  $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$  hergestellt. Abbildung 1 zeigt die experimentellen IR- und VCD-Spektren beider Enantiomere von **1**,



**Abbildung 1.** Experimentelle und berechnete VCD- und IR-Spektren von **1**. Die experimentellen Spektren wurden für eine 0.36 M-Lösung von **1** in  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$  (Schichtdicke 100  $\mu\text{m}$ ) erhalten. Die IR-Spektren der beiden Enantiomere waren identisch. Die berechneten IR- und VCD-Spektren wurden zur besseren Übersicht um einen konstanten Betrag nach oben verschoben.

die für eine 0.36 M Lösung in  $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$  erhalten wurden. Das IR-Spektrum von **1** weist einige intensive Banden auf. Beispielsweise sind hier die  $\text{NH}_2$ -Biegeschwingung bei ca. 1585  $\text{cm}^{-1}$ , zwei scharfe Banden im Bereich von 1500–1450  $\text{cm}^{-1}$ , die den  $\text{CH}_3$ -Deformations- und den aromatischen  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungen zuzuordnen sind, und die  $\text{BH}_3$ -Deformationsschwingungen um 1170  $\text{cm}^{-1}$  zu nennen. Der Spektralbereich von 1400–1200  $\text{cm}^{-1}$  ist charakterisiert durch viele weniger intensive Banden. Im VCD-Spektrum zeigen sowohl die intensiven als auch die schwächeren IR-Banden zumeist sehr intensive und klar getrennte VCD-Banden. Dies ermöglicht es, alle VCD-Banden den zugehörigen IR-Banden zuzuordnen. Besonders erwähnenswert sind die VCD-Banden im Bereich von 1200–1150  $\text{cm}^{-1}$ , die den B-H-Biegeschwingungen zuzuordnen sind. Basierend auf Berechnungen wurde postuliert, dass die Schwingungen von Trifluorboran ( $\text{BF}_3$ ) VCD-Aktivität zeigen können, wenn es an ein chirales Amin bindet.<sup>[14]</sup> Da dies auch für  $\text{BH}_3$  erwartet werden kann, ist diese Beobachtung im VCD-Spektrum von

**1** als experimenteller Nachweis für diese Hypothese zu sehen. Es wurde ebenfalls versucht, die VCD-Banden von **1** im Bereich der B-H-Streckschwingungen zu messen (2500–2200  $\text{cm}^{-1}$ ), jedoch konnten, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für ein chirales Phosphan-Boran-Addukt,<sup>[15]</sup> nur sehr breite, analytisch nicht nutzbare VCD-Banden gemessen werden (Abbildung S1).

Um die experimentellen IR- und VCD-Spektren theoretisch zu analysieren, wurde zunächst die Potentialfläche von (*R*)-**1** auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau berechnet. Es zeigten sich drei Energieminima (Abbildung S3), die den drei durch Variation des Ar-C\*-N-B-Diederwinkels erzeugbaren Konformationen entsprechen: *trans*-**1**, *gauche*(+)-**1** und *gauche*(-)-**1** (Abbildung S4). Die Geometrien dieser drei Konformere wurden weiter optimiert (B3LYP/6-311+G-(2d,p)), wobei das Lösungsmittel mit einem Kontinuumsmodell berücksichtigt wurde (IEFPCM für Chloroform).<sup>[16]</sup> Die um die Nullpunktenergie korrigierten, relativen Energien der Konformere zeigen, dass *trans*-**1** gegenüber *gauche*(+)-**1** ( $\Delta E = 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und *gauche*(-)-**1** ( $\Delta E = 2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) deutlich bevorzugt ist. Diese Energiedifferenzen entsprechen Boltzmann-Faktoren von 79.3, 20.0 und 0.7 Prozent bei Raumtemperatur. Unter Berücksichtigung einer Dispersionskorrektur (B3LYP-GD3) und mit einem anderen Basisatz (cc-pVTZ) wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten (siehe die Hintergrundinformationen, Abschnitt 3).

Die berechneten Spektren der monomeren Form von **1**, die in Abbildung 1 gezeigt sind, stellen ein mit den Boltzmann-Faktoren gewichtetes Mittelwertspektrum aus den drei Einzelkonformer-Spektren dar. Zusätzlich wurde berücksichtigt, dass Bor zwei Isotope mit einer natürlichen Häufigkeit von 80 %  $^{11}\text{B}$  und 20 %  $^{10}\text{B}$  aufweist, obwohl der Isotopeneffekt auf die berechneten Spektren vernachlässigbar war (Abbildung S5). Während das so erhaltene theoretische IR-Spektrum von **1** die meisten experimentellen Banden in Position und relativer Intensität gut wiedergibt, ist die Übereinstimmung des theoretischen VCD-Spektrums mit dem experimentellen weniger überzeugend. Das berechnete Spektrum zeigt zwar das charakteristische, intensive VCD-Banden-Muster im Bereich unter 1150  $\text{cm}^{-1}$ , für höhere Wellenzahlen wird die Übereinstimmung jedoch deutlich schlechter. Beispielsweise werden das experimentell klar aufgelöste  $-/+/-$ -Muster (1400–1350  $\text{cm}^{-1}$ ) der CH- und  $\text{CH}_3$ -Biegeschwingungen, das  $-/+$ -VCD-Signal bei ca. 1450  $\text{cm}^{-1}$  und die  $+/-$ -VCD-Bande der  $\text{NH}_2$ -Biegeschwingung bei 1585  $\text{cm}^{-1}$  nicht korrekt reproduziert. In Abbildung S13 findet sich ein detaillierter Vergleich mit Zuordnung der Banden.

Für ein kleines und relativ starres Molekül wie **1** wäre eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Spektren zu erwarten. Da die relativen Intensitäten einiger weniger IR-Banden eine Konzentrationsabhängigkeit zeigten (z. B. die beiden Banden um 1250  $\text{cm}^{-1}$ ; Abbildung S2), wurde auch die Möglichkeit der Dimerisierung von **1** in Lösung genauer betrachtet. In Anlehnung an theoretische Arbeiten zu  $(\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3)_2$  wurde auch für **1** eine Kopf-Schwanz-Anordnung zweier Monomere betrachtet.<sup>[15,17]</sup> Wie in Abbildung S8 deutlich wird, kann eine solche Anordnung mit drei verschiedenen Orientierungen der Mono-

mere zueinander realisiert werden. Weiterhin sind auch die drei möglichen Konformationen der Monomere – *trans*, *gauche*(+) und *gauche*(–) – zu berücksichtigen. Dabei wurde die *gauche*(–)-**1**-Konformation aufgrund ihrer deutlich höheren relativen Energie vernachlässigt, sodass sich insgesamt zehn Konformere ergaben, die auf dem gleichen Theorieniveau wie die Monomere optimiert wurden (siehe Tabelle S3). Im dem Konformer, das in dieser Gruppe die niedrigste Energie aufwies, liegen die chiralen Substituenten auf der gleichen Seite der Wasserstoffbrückenebene ( $C_2$ -symmetrisch, Abbildung S8). Die berechneten H-H-Abstände (2.17 und 2.19 Å) sowie die N-H···HB-(154.3 und 140.7°) und NH···H-B-Bindungswinkel (92.8 und 91.9°) liegen dabei im charakteristischen Bereich der DHB.

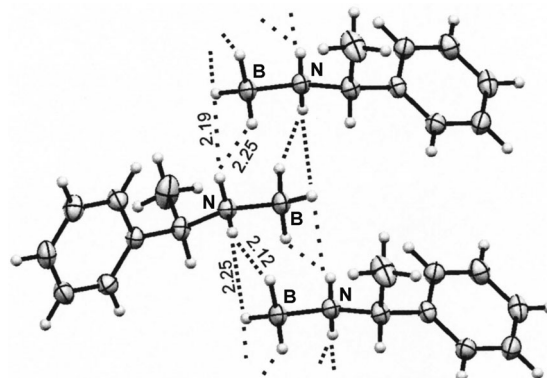
Cramer und Gladfelder konnten in ihrer theoretischen Arbeit zeigen, dass sich die N-B-Bindung durch die Dimerisierung von  $\text{NH}_3\cdot\text{BH}_3$  um 0.024 Å verkürzt, während sich die N-H-Bindungen, die an der DHB beteiligt sind, um 0.01 Å verlängern. Im vorliegenden Amin-Boran-Addukt sind die Bindungslängenänderungen für das  $C_2$ -symmetrische Dimer etwas geringer (N-B verkürzt sich um 0.008 Å und N-H verlängert sich um 0.005 Å). Diese weniger ausgeprägten geometrischen Änderungen spiegeln sich auch in der berechneten, Counterpoise-korrigierten Komplexbildungsenergie von  $8.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  in der Gasphase und der zu  $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeschätzten Wechselwirkungsenergie in Lösung wider. Für  $(\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3)_2$  wurde hingegen eine Bindungsenergie von  $15.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet.<sup>[5]</sup> Diese leicht abgeschwächte Bindungsenergie kann auf die gestiegene sterische Wechselwirkung durch die Methylbenzyl-Substituenten zurückgeführt werden.

Die auf den zehn Dimerstrukturen basierenden IR- und VCD-Spektren, die in Abbildung 1 mit den experimentellen Spektren verglichen werden, zeigen eine deutlich verbesserte Übereinstimmung als die der monomeren Form (siehe Abbildung S9 für detaillierte Bandenzuordnungen). Die –/+ / –-VCD-Bande der CH/CH<sub>3</sub>-Biegeschwingungen zwischen  $1400\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$  sowie das –/+ VCD-Couplet der NH<sub>2</sub>-Biegeschwingung (bei ca.  $1585 \text{ cm}^{-1}$ ) werden im VCD-Spektrum des Dimers nun mit den richtigen Vorzeichen und relativen Intensitäten wiedergegeben. Einzig die positive Komponente der VCD-Bande bei  $1450 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Simulation nicht korrekt reproduziert. Obwohl Monomere und Dimere gleichzeitig in Lösung vorliegen können (siehe Abbildung S2), deutet die deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren auf eine klare Bevorzugung der dimeren Form hin. Spektrenberechnungen mit anderen Funktionalen (B3PW91 und B3LYP-GD3) erlauben die gleiche Interpretation der Daten.

Eine ausführlichere Analyse der berechneten IR- und VCD-Spektren der zehn Konformere bestärkt diese Interpretation weiter (siehe die Hintergrundinformationen, Abschnitt 4). Sie zeigt deutlich, dass das –/+ / –-VCD-Absorptionsbandenmuster zwischen  $1400\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$  besonders charakteristisch für diejenigen Dimerstrukturen ist, bei denen beide Monomereinheiten in der *trans*-**1**-Konformation vorliegen. Der Vergleich mit den experimentellen Spektren legt damit den Schluss nahe, dass diese Kombination aus Monomerkonformationen in Lösung klar bevorzugt wird. Weiter-

hin wird deutlich, dass die Form des VCD-Signals der NH<sub>2</sub>-Biegeschwingung davon abhängt, in welcher relativen Orientierung die beiden Amin-Borane miteinander wechselwirken.

Die Diwasserstoffbrücke konnte auch in der Kristallstruktur von **1** (kristallisiert aus Hexan) nachgewiesen werden.<sup>[18]</sup> Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem DHB-



**Abbildung 2.** Diwasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von (*R*)-**1**. Abstandsangaben in Å.

Netzwerk von (*R*)-**1**. Im Unterschied zur Kristallstruktur von  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ <sup>[4]</sup> wechselwirkt **1** mit den benachbarten Molekülen durch zwei Paare verzweigter DHB in einer Kopf-Schwanz-Orientierung. Während die mittleren Bindungswinkel von  $147.6^\circ$  für die N-H···H(B) und  $95.8^\circ$  für die (N)H···H-B-Einheit (siehe Abbildung S14) sehr gut in den charakteristischen Bereich fallen, erscheinen die H-H-Abstände etwas lang. Dies könnte erneut mit dem Raumbedarf des chiralen Methylbenzyl-Substituenten zusammenhängen. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die in Lösung beobachtete Dimerstruktur ein anderes DHB-Netzwerk aufweist und damit die Konformation im Kristall nicht der in Lösung bevorzugten entspricht. Im festen Zustand wird hingegen eine um etwa  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger stabile Konformation eingenommen (für weitere Details wird auf Tabelle S3–S5 verwiesen).

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit erstmals, dass VCD-Spektroskopie genutzt werden kann, um Diwasserstoffbrücken in Lösung nachzuweisen. Das chirale  $\alpha$ -Methylbenzylamin-Boran-Addukt **1** ist dabei der erste Vertreter einer Gruppe chiraler Amin-Borane, die für diese Arten von Untersuchungen sehr gut geeignet sind. Der Vergleich von experimentellen und berechneten IR- und VCD-Spektren zeigt eindeutig, dass **1** in Lösung als Dimer vorliegt und dass die aus Berechnungen abgeleiteten Strukturdaten mit denen des Modelldimers  $(\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3)_2$  durchaus vergleichbar sind. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Bindungsverhältnisse zwischen zwei Monomeren in Lösung und im Kristall durchaus unterschiedlich sind. Diese einzigartige Möglichkeit, DHBs in Lösung mittels VCD-Spektroskopie nachzuweisen, könnte zu vielversprechenden Anwendungen im Zusammenhang mit dem Verständnis von Reaktionsmechanismen hinführen. Da dimere Strukturen in Lösung untersucht



werden können, ist es nicht nötig, sich einzig auf Kristallstrukturdaten zu verlassen.

## Experimentelles

**(R)-1** (Die folgende Synthesvorschrift ist für die Herstellung des (R)-(+)- $\alpha$ -Methylbenzylamin-Boran-Addukts (R)-1, wobei die Analyseergebnisse mit denen für (S)-1 identisch sind.): Eine Lösung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$  (1.6 mL, 8.0 mmol, 5.0 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) in 20 mL Toluol wurde hergestellt und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Zu dieser Lösung wurde eine ebenfalls entgaste Lösung von (R)-MBA (1.0 mL, 7.9 mmol) in 20 mL Toluol mittels Kanülen-Transfer langsam tropfenweise hinzugefügt. Die so erhaltene Mischung wurde über Nacht gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag entstand. Der Überstand wurde abdekantiert und der verbliebene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute an (R)-1: 816.5 mg (77 %).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  = 6.97 (m, 3H, ArH), 6.63 (m, 2H, ArH), 3.59 (m, 1H, CH-NH $_2$ ), 3.06 (br, 2H, -NH $_2$ ), 2.21 (s, 3H, -BH $_3$ , Zuordnung durch  $^1\text{H}$ -Entkopplung), 1.17 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 3H, N-C(H)-CH $_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  = 142.1 (ArC), 129.0 (ArC), 128.3 (ArC), 126.4 (ArC), 58.2 (N-C(H)-CH $_3$ ), 19.6 ppm (N-C(H)-CH $_3$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta$  = -19.6 ppm (q,  $^1J_{\text{BH}}$  = 90.7 Hz). HR-MS (EI)  $m/z$ : ber.  $[\text{M}-2\text{H}]^+$  133.10628, gef. 133.10610 ( $\Delta$  = 1.3 ppm).

Weitere experimentelle und theoretische Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 25. März 2014,

veränderte Fassung am 15. Mai 2014

Online veröffentlicht am 15. Juli 2014

**Stichwörter:** Borane · Chiralität · Diwasserstoffbrücken · IR-Spektroskopie · VCD

- [1] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Mannes, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, M. E. Sloan, I. Mannes, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023–4078.
- [2] a) E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641; b) V. I. Bakhmutov, *Dihydrogen Bonds: Principles, Experiments, and Applications*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [3] T. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875–12876.
- [4] N. J. Hess, G. K. Schenter, M. R. Hartman, L. L. Daemen, T. Proffen, S. M. Kathmann, C. J. Mundy, M. Hartl, D. J. Heldebrandt, A. C. Stowe, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5723–5735.
- [5] C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5358–5362.
- [6] a) M. P. Brown, R. W. Heseltine, *Chem. Commun.* **1968**, 1551–1552; b) M. P. Brown, R. W. Heseltine, P. A. Smith, P. J. Walker, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 410–414; c) M. P. Brown, P. J. Walker, *Spectrochim. Acta Part A* **1974**, *30*, 1125–1131.
- [7] L. M. Epstein, E. S. Shubina, E. V. Bakhmutova, L. N. Saitkulova, V. I. Bakhmutov, A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3013–3017.
- [8] a) J. J. M. Batista, A. N. L. Batista, D. Rinaldo, W. Vilegas, Q. B. Cass, V. S. Bolzani, M. J. Kato, S. N. López, M. Furlan, L. A. Nafie, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2402–2407; b) M. A. Muñoz, P. Joseph-Nathan, *Chirality* **2010**, *22*, 234–241; c) Y. He, W. Bo, R. K. Dukor, L. A. Nafie, *Appl. Spectrosc.* **2011**, *65*, 699–723; d) J. M. Batista, A. N. L. Batista, J. S. Mota, Q. B. Cass, M. J. Kato, V. S. Bolzani, T. B. Freedman, S. N. Lopez, M. Furlan, L. A. Nafie, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2603–2612; e) K. H. Hopmann, J. Šebestík, J. Novotná, W. Stensen, M. Urbanová, J. Svenson, J. S. Svendsen, P. Bouř, K. Ruud, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 858–869; f) C. Merten, M. Amkreutz, A. Hartwig, *Chirality* **2010**, *22*, 754–761.
- [9] a) C. Merten, K. Hiller, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12884–12891; b) C. Merten, Y. Xu, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10572–10578; c) A.-C. Chamayou, S. Lüdeke, V. Brecht, T. B. Freedman, L. A. Nafie, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11363–11374; d) H. Sato, T. Taniguchi, A. Nakahashi, K. Monde, A. Yamagishi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6755–6766; e) H. Sato, Y. Mori, Y. Fukuda, A. Yamagishi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4354–4361; f) H. Sato, F. Sato, M. Taniguchi, A. Yamagishi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1709–1712; g) H. Sato, A. Yamagishi, *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 964–978.
- [10] a) K. Monde, N. Miura, M. Hashimoto, T. Taniguchi, T. Inabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6000–6001; b) H.-Z. Tang, E. R. Garland, B. M. Novak, J. He, P. L. Polavarapu, F. C. Sun, S. S. Sheiko, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3575–3580; c) T. Kawauchi, J. Kumaki, A. Kitaura, K. Okoshi, H. Kusanagi, K. Kobayashi, T. Sugai, H. Shinohara, E. Yashima, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 525–529; d) C. Merten, A. Hartwig, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8373–8378; e) E. Schwartz, S. R. Domingos, A. Vdovin, M. Koepf, W. J. Buma, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, S. Woutersen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7931–7935; f) C. Merten, J. F. Reuther, J. D. DeSousa, B. M. Novak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11456–11460.
- [11] a) M. R. Poopari, Z. Dezhahang, G. Yang, Y. Xu, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2310–2321; b) P. Zhu, G. Yang, M. R. Poopari, Z. Bie, Y. Xu, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1272–1281.
- [12] a) C. Merten, M. Amkreutz, A. Hartwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11635–11641; b) Y. Liu, G. Yang, M. Losada, Y. Xu, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234513.
- [13] a) M. Losada, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3127–3135; b) M. Losada, P. Nguyen, Y. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5621–5627; c) C. Merten, Y. Xu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2127–2130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2073–2076.
- [14] a) J. E. Rode, M. H. Jamróz, J. C. Dobrowolski, J. Sadlej, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7916–7926; b) J. E. Rode, J. C. Z. Dobrowolski, *Chirality* **2012**, *24*, 5–16.
- [15] J.-V. Naubron, L. Giordano, F. Fotiadu, T. Bürgi, N. Vanthuyne, C. Roussel, G. Buono, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5586–5593.
- [16] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [17] a) G. Merino, V. I. Bakhmutov, A. Vela, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8491–8494; b) M. P. Mitoraj, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14708–14716.
- [18] CCDC-993481 [(R)-1] und CCDC-993482 [(S)-1] enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.