

Exklusiver π -Einschluss leichter Alkalimetallkationen durch ein neutrales Molekül

Rüdiger Bertermann, Holger Braunschweig,* Philipp Constantinidis, Theresa Dellermann, Rian D. Dewhurst, William C. Ewing, Ingo Fischer, Thomas Kramer, Jan Mies, Ashwini K. Phukan und Alfredo Vargas

Professor F. Ekkehardt Hahn zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Kation- π -Wechselwirkungen sind eine der wichtigsten Klassen von nichtkovalenten Bindungen. Sie können in der Biologie, Chemie und den Materialwissenschaften beobachtet werden. Jedoch spielen diese bisher nur in Verbindung mit sehr starken kovalenten oder dativen Bindungen eine Rolle, was dazu führt, dass nur wenige Beispiele mit ausschließlich Kation- π -Bindungen bekannt sind. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass ein neutrales Diborin in der Lage war, die leichten Alkalimetallkationen Li^+ und Na^+ in Abwesenheit von Ladungen, kovalenten Bindungen oder Elektronenpaardonoren einzuschließen. Die entstehenden Einschlusskomplexe sind gemäß unserem Kenntnisstand die ersten strukturell belegten Beispiele, in welchen ein neutrales Molekül leichte Alkalimetall-Kationen ausschließlich durch Kation- π -Wechselwirkungen bindet.

Die vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung von Kationen mit neutralen π -Systemen, die als Kation- π -Wechselwirkung bekannt ist, ist ein Schlüsselkonzept im wachsenden Gebiet der nichtkovalenten Bindungen.^[1] Derartige (neutrale) Kation- π -Wechselwirkungen treten häufig in biologischen Systemen auf, ein Paradebeispiel ist dabei die Wechselwirkung zwischen Alkalimetallkationen und Natrium- bzw. Kaliumkanälen.^[2–5] Während das Konzept von Alkalimetallkation- π -Wechselwirkungen im biologischen Kontext entwickelt wurde, ist dieses Phänomen mittlerweile ebenso für die

Materialwissenschaft und supramolekulare Chemie von großer Bedeutung.^[6,7] Kation- π -Wechselwirkungen treten zwischen Alkalimetallkationen und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)^[8–10] auf und werden benutzt, um die Dispersionsstabilität von CNTs^[11] und Graphenschichten^[12] zu verbessern. Erst kürzlich gelang es, Schichten von Graphenoxid-Membranen zu entwickeln, welche selektiv Alkalimetallkationen durch Kation- π -Wechselwirkungen binden und in der Wasserentsalzung oder als Molekularsiebe eingesetzt werden.^[13] Ähnlich dazu zeigen Bornitrid-Nanoröhren Kation- π -Wechselwirkungen gegenüber ionischen Flüssigkeiten^[14] und können als durchlässige Röhren für Alkalimetallkationen eingesetzt werden.^[15] Die Interkalation von Lithiumionen in die Graphitschicht von üblichen (entladenen) Lithiumionenbatterien erfordert keine Kation- π -Wechselwirkung, da das Kohlenstoffmaterial negativ geladen vorliegt. Nach Aufladen der Batterie verbleibt jedoch ein kleiner Anteil von Li^+ -Ionen in der neutralen Kohlenstoffschicht, was einen Leistungsabfall der Lithiumionenbatterie verursacht.^[16,17] Ein besseres Verständnis der Wechselwirkung von Li^+ -Ionen mit neutralen Kohlenstoffmaterialien ist deshalb erstrebenswert.

Trotz der großen Bedeutung von Alkalimetallkation- π -Wechselwirkungen in Biologie und Materialforschung gibt es nur wenige zweifelsfreie strukturelle Hinweise,^[18] und noch weniger strukturell belegte Moleküle oder Materialien, in denen Alkalimetallkationen ausschließlich an neutrale π -Systeme (ohne freie Elektronenpaare) gebunden sind. Molekulare Systeme, die eine Kation- π -Wechselwirkung neben einer starken Wechselwirkung durch Lewis-Donor-Gruppen^[19,20] oder einer starken kovalenten Bindung^[21,22] aufweisen, sind in der Literatur gut bekannt, allerdings ist nahezu keines ohne diese stärkeren Wechselwirkungen beständig. Während massenspektrometrische Daten von neutralen Molekülen existieren, welche Alkalimetallkationen ausschließlich durch Kation- π -Wechselwirkungen binden,^[23] gibt es nur wenige strukturell belegte Beispiele. Diese sind Fullerene mit eingekapselten Kationen (**I** und **II**, Abbildung 1),^[24] und vier Alkin- und Arenkomplexe von Kalium- und Cäsiumkationen (**III–VI**, Abbildung 1).^[25] Neben den Fullerenkomplexen **I** und **II**, in denen die Kationen kinetisch gefangen sind, sind keine Komplexe in kondensierter Phase beschrieben, in denen die leichteren Alkalimetallkationen Li^+ und Na^+ ausschließlich an neutrale π -Systeme gebunden sind.^[26] Dies ist besonders deshalb überraschend, da Berechnungen im M^+ -Benzol-Modell ergeben, dass Kation- π -

[*] Dr. R. Bertermann, Prof. Dr. H. Braunschweig, T. Dellermann, Dr. R. D. Dewhurst, Dr. W. C. Ewing, Dr. T. Kramer, Dr. J. Mies
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

P. Constantinidis, Prof. Dr. I. Fischer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Prof. Dr. A. K. Phukan
Department of Chemical Sciences, Tezpur University
Napaam 784028, Assam (Indien)

Dr. A. Vargas
Department of Chemistry, School of Life Sciences
University of Sussex
Brighton BN1 9QJ, Sussex (VK)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506487> zu finden.

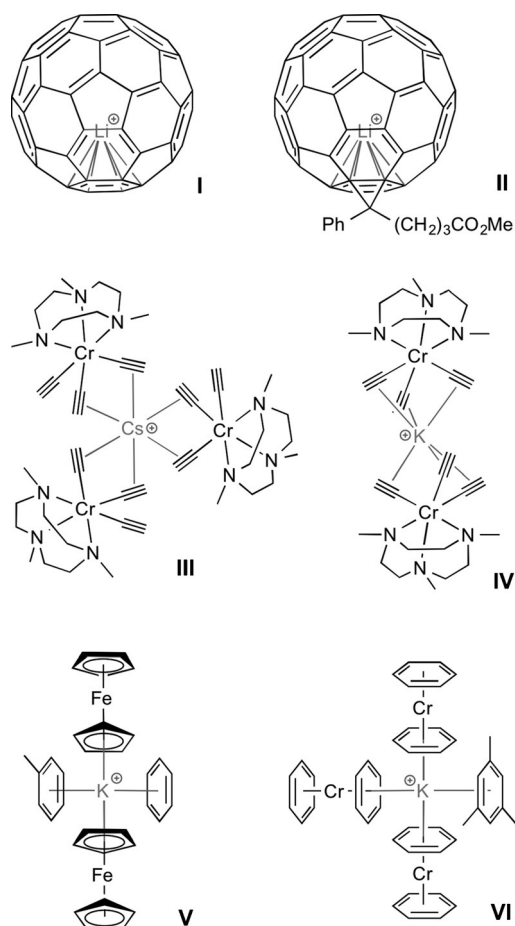


Abbildung 1. Strukturell belegte Komplexe, in denen Alkalimetallkationen ausschließlich an π -Systeme von neutralen Molekülen binden.

Wechselwirkungen der leichten Alkalimetalle gegenüber den schwereren Homologen energetisch bevorzugt sind.^[27]

Wir berichteten kürzlich über die Synthese eines neutralen Moleküls mit einer Bor-Bor-Dreifachbindung (Diborin B_2IDip_2 , Abbildung 2),^[28] das nachfolgend neuartige Reaktivitäten aufwies.^[29] Aufgrund des Interesses an borhaltigen Materialien, Kation- π -Wechselwirkungen und der hohen Reaktivität unseres neutralen Bor-Bor-Dreifachbindungssystems, haben wir versucht, eine Bindung dieses Moleküls an Alkalimetallionen zu realisieren. Im Folgenden berichten wir über die Reaktion des neutralen Diborins B_2IDip_2 mit leichten Alkalimetallsalzen nichtkoordinierender Anionen, die zu einem Einschluss von zwei Alkalimetallkationen durch das Diborin führt. Dabei handelt es sich unserer Kenntnis nach, abgesehen von den Fullerenen, um die ersten belegten Beispiele, in denen die Kationen der leichten Alkalimetalle Lithium und Natrium allein durch π -Wechselwirkung an neutrale Moleküle binden.

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten des Lithium- oder Natriumsalzes von Tetrakis(3,5-dichlorphenyl)borat ($[BAr^{Cl}_4]^-$) zu einer Fluorbenzol-Lösung des Diborins B_2IDip_2 und anschließender Ultraschallbehandlung wurde eine homogene Lösung erhalten und ein Farbumschlag von dunkelgrün nach rosa bzw. violett beobachtet (Abbildung 3, unten). Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte

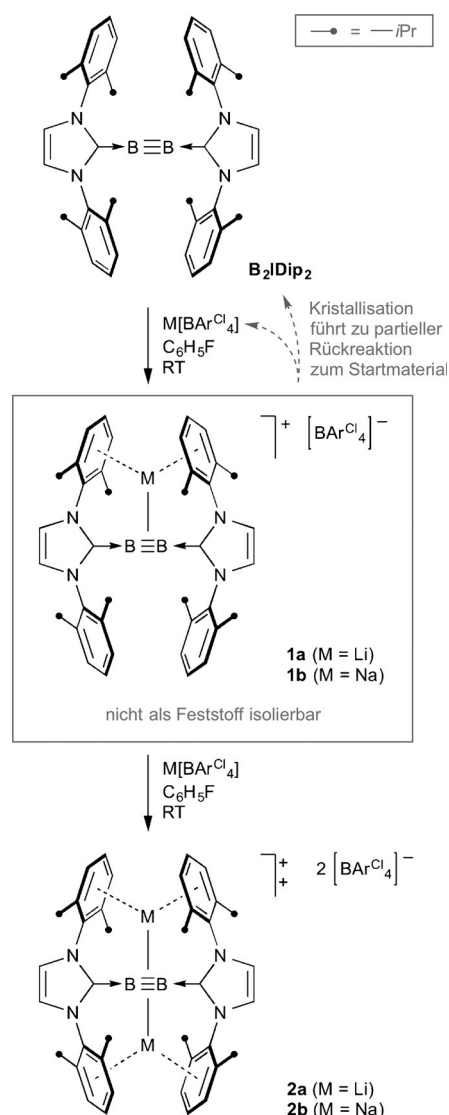


Abbildung 2. Synthese von **2a** und **2b**.

zu diesem Zeitpunkt eine Hochfeldverschiebung des Diborin-Signals von $\delta = 39$ ppm (B_2IDip_2)^[28] zu $\delta = 17.6$ (M = Li) bzw. $\delta = 17.3$ ppm (M = Na). Nach einiger Zeit konnte allerdings die Entstehung eines rosafarbenen (M = Li, **2a**; Abbildung 2) bzw. violetten (M = Na, **2b**; Abbildung 2) Feststoffes aus der Reaktionslösung beobachtet werden. Die isolierten Feststoffe waren sehr schwerlöslich und zeigten selbst nach Zugabe von Fluorbenzol, dem Reaktionslösungsmittel, keinerlei Färbung der überstehenden Lösung, was die weitere Charakterisierung stark einschränkte.^[30] Die offensichtlichen Unterschiede in der Löslichkeit der rosafarbenen/violetten Verbindungen in der Reaktionslösung und als isolierte Feststoffe lässt uns vermuten, dass in Reaktionslösung die einfachen Kation-Additionskomplexe vorliegen (**1a/b**, Abbildung 2). Diese bilden durch den Einschluss eines zweiten Kations die schwerlöslichen Salze **2a/b**, welche schließlich aus der Reaktionslösung ausfallen. Durch gezielte Synthese der Monokation-Spezies durch äquimolare Zugabe der Alkalimetallsalze konnten die gleichen Borsignale ($\delta \approx 17$ ppm) beob-

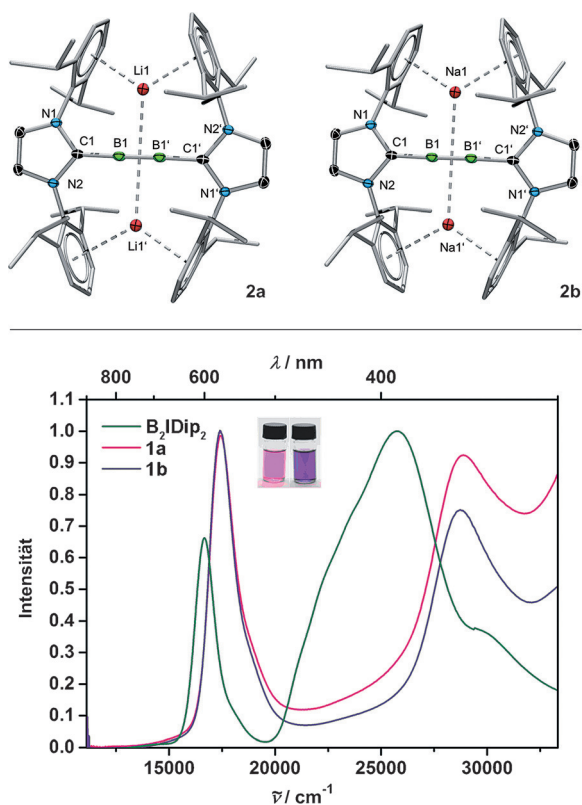


Abbildung 3. Oben: Strukturen der Dikationen von **2a** und **2b** aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Thermische Ellipsoide in den Strukturen werden mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome und die Ellipsoide der Arylreste nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **2a**: B1-B1' 1.452(6), B1-C1 1.516(4), B-Li 2.514(5), 2.522(5), Li-C (durchschn.) 2.806, 2.978. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **2b**: B1-B1' 1.459(4), B1-C1 1.523(3), B-Na 2.764(2), 2.768(2), Na-C (durchschn.) 2.863, 2.933. Unten: UV-vis-NIR-Spektren von **B₂IDip₂**, **1a** und **1b** in Fluorbenzol bei 25 °C. Die Linienfarben entsprechen den Farben der jeweiligen Verbindung. Eingefügt: Photographien der Reaktionslösungen in Fluorbenzol von **1a** (links) und **1b** (rechts).

achtet werden. Alle Versuche zur Isolierung dieser Verbindungen als Feststoffe führten jedoch zur Kristallisation der Alkalimetallsalze $M[\text{Bar}^{\text{Cl}}_4]$ ($M = \text{Li}$ oder Na) und einer Grünfärbung der überstehenden Lösung durch freies **B₂IDip₂**, was auf eine partielle Rückreaktion zu den Ausgangsstoffen hinweist.

Die Elementaranalysen der Feststoffe **2a** und **2b** wiesen bereits auf die Anwesenheit von zwei $[\text{Bar}^{\text{Cl}}_4]^-$ -Gegenionen pro Diborin **B₂IDip₂** hin. Die Festkörper-¹¹B-MAS-NMR-Spektren zeigen breite Diborin-B₂-Signale, neben scharfen Hochfeldsignalen der Bar^{Cl}_4 -Gegenionen (**2a**: $\delta(^{11}\text{B}) = 2.6$ (breit), -6.5 (scharf) ppm; **2b**: $\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$ (breit), -6.5 (scharf) ppm, siehe Hintergrundinformation). Die Verschiebung dieser ¹¹B-NMR-Signale weiter zu hohem Feld im Vergleich zu den beobachteten Signalen der Reaktionslösungen steht im Einklang mit unserer Hypothese einer sukzessiven Kationenaddition an das Diborin. Durch Addition der Kationen verschiebt sich das Signal von 39 ppm in **B₂IDip₂** zu ca. 17 ppm für die Monokationen **1a/b**, zu ca. 2 ppm für die dikationischen Spezies **2a/b**. Das Festkörper-⁷Li-MAS-NMR-

Spektrum von **2a** zeigt zwei Singulettsignale nahezu gleicher Intensität ($\delta_{\text{iso}} = -3.7, -4.1$ ppm), während das Festkörper-²³Na-MAS-NMR-Spektrum von **2b** eine zentrale Resonanz mit einer Quadrupolaufspaltung zweiter Ordnung zeigt, die in Form zweier nahezu gleich verschobener und gleich intensiver Signale ($\delta_{\text{iso}} = -8.7, -10.3$ ppm) simuliert werden konnte. Die zwei Signale gleicher Intensität können den beiden nicht äquivalenten Kationenumgebungen in **2a** und **2b** zugeordnet werden.

Aufgrund der Unlöslichkeit von **2a** und **2b** konnten Einkristalle nur durch langsames Eindampfen der Reaktionslösungen erhalten werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der entsprechenden Salze zeigte, dass die Alkalimetallkationen auf der Dreifachbindung des neutralen Diborins aufsitzen (Abbildung 3, oben). Die Dikationen im jeweiligen Kristall von **2a/b** enthalten zwei Alkalimetallkationen, welche an die Dreifachbindung (**2a**: $d(\text{B-Li}) = 2.514(5), 2.522(5)$ Å; **2b**: $d(\text{B-Na}) = 2.764(2), 2.768(2)$ Å) und an zwei nahezu ekliptische Phenylringe der N-heterocyclischen Carben(NHC)-Donorgruppen (**2a**: $d(\text{Li-C})_{\text{av}} = 2.806, 2.978$ Å; **2b**: $d(\text{Na-C})_{\text{av}} = 2.863, 2.933$ Å) gebunden sind. Die Bindung der Alkalimetallkationen bewirkt also eine vollständig coplanare Anordnung der NHC-Donorgruppen in **2a** und **2b**, im starken Gegensatz zu der verdrehten Anordnung dieser im Ausgangsmolekül **B₂IDip₂** (Winkel zwischen den NHC-Ebenen: 56.7°).^[28] Nicht zu vernachlässigen ist, dass die Bor-Bor-Bindungslänge in den Dikationen (**2a**: 1.452(6) Å; **2b**: 1.459(4) Å), im Rahmen der Messgenauigkeit, identisch zu der Bindungslänge in der alkalimetallfreien Ausgangsverbindung **B₂IDip₂** (1.449(3) Å)^[28] ist, was geringe kovalente Wechselwirkungen zwischen den Alkalimetallkationen und dem π -System der B-B-Dreifachbindung andeutet. Zusätzlich konnte nur eine kleine Verschiebung der Raman-aktiven $\nu_{\text{B=B}}$ -Schwingungsbande von anfangs 1628 cm^{-1} ^[31] infolge der Kationenaddition beobachtet werden (**2a**: 1594 cm^{-1} ; **2b**: 1554 cm^{-1}). Dies deutet auf geringfügige Deformation des π -Systems der B \equiv B-Bindung hin, nicht jedoch auf eine grundlegende Veränderung der Bindungssituation (Abbildung S12, Tabelle S3). Zu erwähnen ist, dass kristallographisch in geringfügigem Ausmaß zwei senkrecht überlagerte Orientierungen der Alkalimetalle gefunden wurden, die kokristallisiert in den Kristallen von **2a** und **2b** vorliegen und sich lediglich in der Position der Alkalimetalle unterscheiden (siehe Hintergrundinformationen). Festkörper-NMR-Signale dieser Isomere wurden aufgrund der Breite und der Kongruenz der Signale nicht beobachtet. Das Auftreten dieser alternativen Isomere, in denen die M^+ -Kationen von den π -Systemen der Phenylringe getrennt sind, spricht jedoch für die dominierenden elektrostatischen Wechselwirkungen der Kationen mit der B₂-Einheit.

Geometrieoptimierung von **2a** und **2b** mithilfe von Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde auf $\omega\text{B97XD/6-31+G}^*$ -Niveau durchgeführt. Im Unterschied zu den experimentell beobachteten Bor-Bor-Abständen, die keine statistisch signifikante Veränderung zwischen alkalimetallgebundenen (**2a/b**) und freiem Diborin **B₂IDip₂** aufweisen, zeigen die Rechnungen eine Änderung der Bor-Bor-Bindungslänge infolge der Metallierung. Dieser Unterschied kann erklärt werden durch die unterschiedlichen Umge-

ungsparameter für den Festkörper (Röntgenstrukturanalyse) und die Gasphase, in welcher Packungseffekte fehlen. Die Bindung von Li^+ - und Na^+ -Kationen an das Diborin verursacht entsprechend eine moderate Verkleinerung bzw. Vergrößerung der B-B-Abstände (Tabelle S1). In beiden Fällen jedoch erhöht sich signifikant die negative Ladung an den Boratomen. An den B-B-Wiberg-Bindungsindizes kann während der Kationenkoordination beobachtet werden, dass die Komplexierung der Metallkationen eine $\text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{M}^+$ -Ladungsübertragung induziert und dadurch das π_{BB} -Orbital polarisiert. Diese beiden Effekte treten unabhängig voneinander auf und bestimmen prinzipiell die beobachteten Trends in Bezug auf die B-B-Abstände und Bindungsordnung, dennoch schließen beide Wechselwirkungen von Punktladungen und Ladungswolken mit ein. Im Allgemeinen lassen die berechneten Struktur-, Bindungsordnungs- und Partialladungsänderungen durch die Komplexierung eines Kations darauf schließen, dass die auftretenden Wechselwirkungen der Alkalimetallkationen mit dem neutralen Diborin durch elektrostatische und nicht durch Dispersionswechselwirkungen mit den Phenylresten verursacht werden. Darüber hinaus stimmen die durch die GIAO-Methode berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **2a** und **2b** mit den gemessenen Festkörper-NMR-Daten sehr gut überein (**2a**: $\delta_{\text{calcd}} = -0.5$; $\delta_{\text{solid}} = 2.6$; **2b**: $\delta_{\text{calcd}} = 0.5$; $\delta_{\text{solid}} = 1.9$ ppm). Die berechneten ^7Li -NMR-Daten von **2a** entsprechen ebenfalls den Festkörper-NMR-Daten ($\delta_{\text{calcd}} = -4.9$, -5.3 ppm; $\delta_{\text{solid}} = -3.7$, -4.1 ppm), die berechneten ^{23}Na -NMR-Signale von **2b** befinden sich jedoch bei tieferem Feld als die gemessenen Verschiebungen im Festkörper-NMR-Spektrum ($\delta_{\text{calcd}} = 0.17$, 0.43 ppm; $\delta_{\text{solid}} = -8.7$, -10.3 ppm). Festkörper-NMR-Spektroskopie und berechnete NMR-Daten stimmen darin überein, dass in **2a** und **2b** beide Kationen magnetisch nicht-äquivalent sind. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den kristallographisch erhaltenen Strukturen, die zentrosymmetrisch sind und äquivalente Kationenpositionen aufweisen. Die berechneten ^{11}B -NMR-Daten der postulierten Monokationen **1a/b** stimmen mit den NMR-Spektren der Reaktionslösungen überein (**1a**: ^{11}B $\delta_{\text{calcd}} = 12.6$; $\delta_{\text{solution}} = 17.6$; **1b**: ^{11}B $\delta_{\text{calcd}} = 12.5$; $\delta_{\text{solution}} = 17.3$ ppm), ebenso die erhaltenen ^7Li -NMR-Daten von **1a** ($\delta_{\text{calcd}} = -2.1$; $\delta_{\text{solution}} = -3.3$ ppm).

Alkalimetallkation- π -Wechselwirkungen, die von entscheidender Bedeutung in Biologie und Materialwissenschaften sind, werden fast ausschließlich in Gegenwart von stärker unterstützenden Donorgruppen oder anionischen, kovalent gebundenen Liganden beobachtet. Neben den Fullerenen, die Alkalimetalle einschließen, handelt es sich bei den hier vorgestellten Komplexen **2a** und **2b** um die bisher einzigen bestätigten Beispiele, in denen ein leichtes Alkalimetallkation an ein neutrales Molekül ohne Lewis-Donorfunktion gebunden ist. Die Ergebnisse zeigen, dass ausschließlich durch Kation- π -Wechselwirkungen ein leichtes Alkalimetallkation gebunden werden kann und derartige Wechselwirkungen erhebliche strukturelle und elektronische Veränderungen des ursprünglichen π -Systems ohne starke kovalente Wechselwirkung herbeiführen können. Darüber hinaus zeigen diese Systeme, dass auch in Abwesenheit von Ladungen Boratome starke Bindungen zu Alkalimetallkationen ausbilden können – eine Fähigkeit, die sich auf den

Gebrauch von nicht kovalent funktionalisierten borhaltigen Materialien, wie die auf Bornitrid basierenden oder bordotierten Kohlenstoffnanostrukturen, auswirken könnte.

Danksagung

Für finanzielle Unterstützung wird der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR 1149/13-1) gedankt.

Stichwörter: Alkalimetalle · Bor · Kation- π -Wechselwirkung · Lithium · Natrium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13090–13094
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13282–13286

- [1] L. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143–167.
- [2] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168.
- [3] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- [4] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 885–893.
- [5] S. Schulze, S. Köster, U. Geldmacher, A. C. T. van Scheltinga, W. Kühlbrandt, *Nature* **2010**, *467*, 233–236.
- [6] K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145–4185.
- [7] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156–6214.
- [8] G. E. Froudakis, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 531–533.
- [9] G. Mpourmpakis, G. Froudakis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204707.
- [10] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, D. Papanikolaou, G. Froudakis, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2006**, *11*, 92–97.
- [11] S. B. Jagtap, R. K. Kushwaha, D. Ratna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 5028–5036.
- [12] S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, G.-W. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3307–3314.
- [13] P. Sun, F. Zheng, M. Zhu, Z. Song, K. Wang, M. Zhong, D. Wu, R. B. Little, Z. Xu, H. Zhu, *ACS Nano* **2014**, *8*, 850–859.
- [14] C. Zhi, Y. Bando, W. Wang, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18545–18549.
- [15] T. A. Hilder, D. Gordon, S.-H. Chung, *Small* **2009**, *5*, 2870–2875.
- [16] J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, S. J. Harris, H. Wang, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 94–99.
- [17] J. A. Tang, S. Dugar, G. Zhong, N. S. Dalal, J. P. Zheng, Y. Yang, R. Fu, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2596.
- [18] G. W. Gokel, S. L. De Wall, E. S. Meadows, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2967–2978.
- [19] A. Kunze, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 621–627.
- [20] J. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9486–9487.
- [21] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 687–688; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756–757.
- [22] B. Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150–2152; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288–2290.
- [23] F. Inokuchi, Y. Miyahara, T. Inazu, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1364–1366; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1459–1462.
- [24] a) S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, H. Tobita, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 678–683; b) Y. Matsuo, H. Okada, M. Maruyama, H. Sato, H. Tobita, Y. Ono, K. Omote, K. Kawachi, Y. Kasama, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3784–3787.

- [25] a) L. A. Berben, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11588–11589; b) G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Organometallics* **2004**, *23*, 1197–1199; c) J. J. Morris, B. C. Noll, G. W. Honeyman, C. T. O'Hara, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4418–4432.
- [26] Die Cambridge Strukturdatenbank wurde zur Struktursuche genutzt. Es wurde nach Komplexen gesucht, die Alkalimetallkationen über π -Bindungen an Liganden binden, was ca. 1800 Treffer ergab. Jeder dieser Treffer wurde individuell analysiert, um beteiligte kovalente oder Donor-Akzeptor-Bindungen auszuschließen und um Komplexe mit getrennten Gegenionen zu finden, die auf eine Koordination durch ein neutrales Molekül schließen. Die Komplexe, die diese Kriterien erfüllen, sind die im Text beschriebenen Beispiele und die Verbindungen in Lit. [24] und [25].
- [27] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708–1710.
- [28] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [29] a) H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469–4473; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551–4555; c) H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271–10275; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409–10413.
- [30] Es wurde eine Vielzahl an Lösungsmitteln getestet, um die Salze zu lösen, aber ohne Erfolg. Stark donierende Lösungsmittel, wie THF, verhindern den Einschluss der Kationen durch das Diborin.
- [31] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1766–1769.

Eingegangen am 14. Juli 2015

Online veröffentlicht am 11. September 2015