



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

From activation to stabilization

Different applications of a frustrated Lewis pair

Boom, D.H.A.

Publication date

2018

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Boom, D. H. A. (2018). *From activation to stabilization: Different applications of a frustrated Lewis pair*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

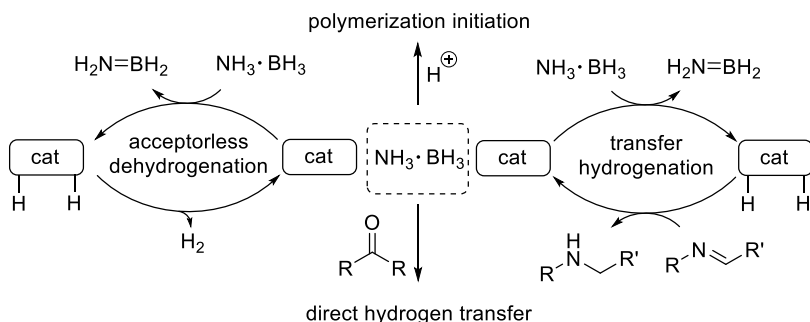
Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Summary

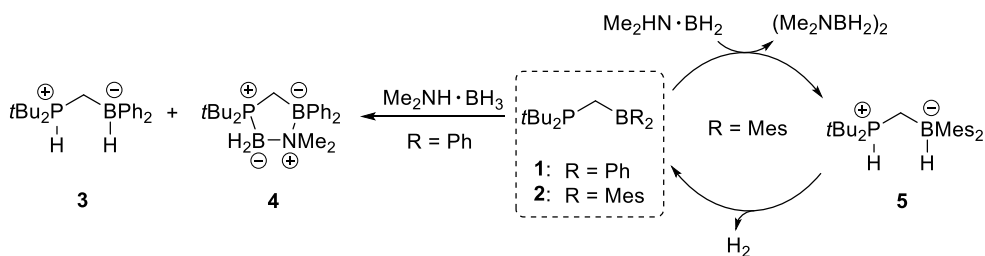
With the discovery of frustrated Lewis pairs (FLPs) in 2006, a new field in main-group chemistry emerged. Since then, FLPs have been reported to activate a large variety of substrates, which can be applied as key step in a broad range of FLP catalyzed reactions. Additionally, the donor-acceptor character of FLPs can also be utilized to stabilize highly reactive intermediates or function as ambiphilic donor-acceptor ligands in coordination chemistry and catalysis. This thesis, entitled “From Activation to Stabilization: Different Applications of a Frustrated Lewis Pair”, describes the reactivity of geminal phosphorus/boron-based frustrated Lewis pairs in this diverse field of chemistry, including main-group catalysis, stabilization of highly reactive intermediates, and organometallic chemistry.

An important class of main-group based substrates are amine-boranes, which gained a lot of attention as promising hydrogen storage materials. Since then, a plethora of metal-based catalysts have been developed for the transfer and acceptorless dehydrogenation of amine-boranes. As a metal-free alternative, new systems for amine-borane dehydrogenation have emerged that are based on p-block elements. A complete overview of these p-block based compounds that facilitate the stoichiometric and substoichiometric dehydrogenation of amine-boranes is provided in **chapter 1**, which includes hydrogen transfer reactions, polymerization initiation and (FLP) catalysis.



Scheme 1. Different mechanisms for amine-borane dehydrogenation

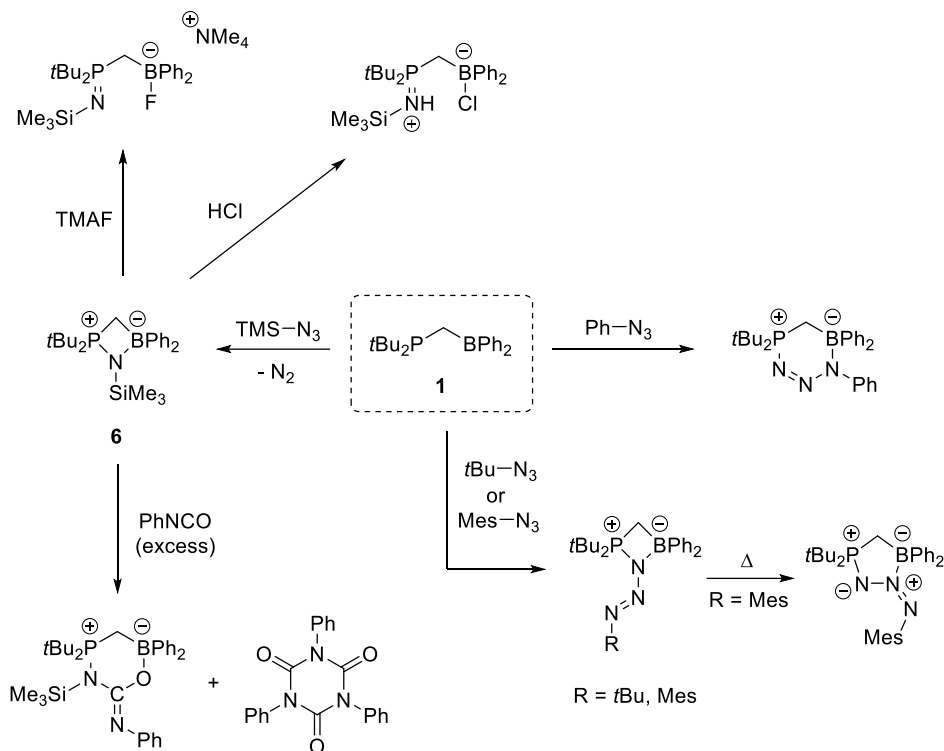
In **chapter 2** we describe that our geminal phosphorus/boron based FLP **1** can dehydrogenate dimethylamine-borane in a stoichiometric fashion leading to the formation of H₂-adduct **3** and heterocycle **4**. We highlight that a slight modification of the B-substituents of FLP **1**, changing phenyl for mesityl groups (FLP **2**), completely changed the reactivity of the FLP, resulting in a catalytic system for the acceptorless amine-borane dehydrogenation. The underlying mechanism was analyzed by DFT calculations, which revealed that dihydrogen abstraction proceeds through a 7-membered transition state with B-H...B and N-H...P transfer, and subsequent release of H₂ through a 5-membered transition state. Additional kinetic studies fully supports the proposed mechanism for catalyst **2**. Targeting increased reactivity, we performed DFT calculations to study the influence of the P- and B-substituents on the catalytic performance of 23 analogues of **1** and **2**, and found that Mes₂PCH₂B*t*Bu₂ is a highly potential catalyst for this reaction.



Scheme 2. Stoichiometric and catalytic reaction of dimethylamine-borane with FLP **1** and **2**.

Next, we studied the reactivity of FLP **1** towards phenyl, *tert*-butyl, mesityl, and trimethylsilyl azide, which is described in **chapter 3**. Upon reaction with *t*BuN₃, MesN₃ or PhN₃, FLP **1** can trap the “Staudinger-type” phosphazide intermediate affording a four, five or six-membered ring, respectively, as isolable product. The mechanism of the reaction was studied in depth by DFT calculations, which shows that the formation of these products proceeds through nucleophilic attack of the azide onto the borane, forming after ring-closure a six-membered intermediate, which can be isolated for PhN₃, but subsequently rearranges for *t*BuN₃ and MesN₃ to the corresponding four-membered heterocycle. The reaction of **1** with TMS-N₃ is believed to follow the same path, yet in this case also dinitrogen eliminates

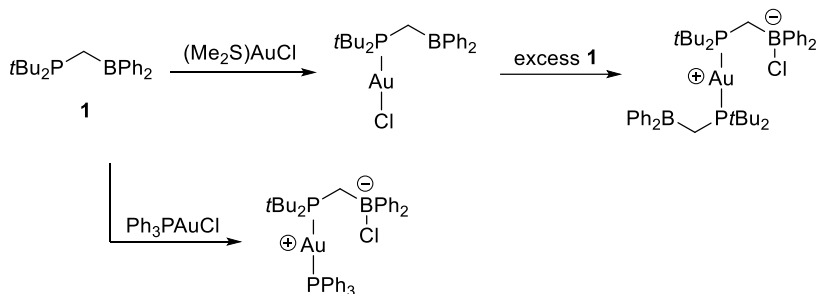
affording four-membered heterocycle **6**. We demonstrated that **6** still retains FLP-type reactivity and can react with hydrochloric acid, tetramethylammonium fluoride and phenylisocyanate.



Scheme 3. Reactivity of FLP **1** with azides and subsequent reactivity of **6**.

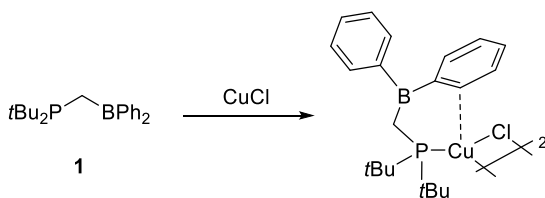
In **chapter 4**, we utilized FLP **1** as ambiphilic ligand for several gold(I) precursors and studied the difference in coordination behavior between **1** and its P/Al analogue. We found that the reaction of **1** with the sulfur-based complex $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ leads to displacement of the SMe_2 ligand and formation of a linear gold(I) complex, whereas the P/Al analogue leads to cleavage of the Au–Cl bond. This distinct difference in reactivity was studied by DFT calculations and we found that the nature of the Lewis acid determines the preference for ligand displacement versus Au–Cl bond cleavage. To explore the role of the metal precursor, we also used $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ that bears the stronger donating triphenylphosphine ligand. This

changed the reaction profile so that treatment of **1** with $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ leads to heterolytic cleavage of the Au–Cl bond. DFT calculations revealed that this difference in reactivity is directly related to the donor strength of the co-ligand. SMe_2 does not bind strong enough to gold to compensate the formation of the weaker B–Cl bond and to facilitate Au–Cl bond cleavage. In contrast, the PPh_3 co-ligand binds more strongly to the gold(I) center and is thereby able to compensate for the formation of the weaker B–Cl bond, leading to heterolytic cleavage of the Au–Cl bond.



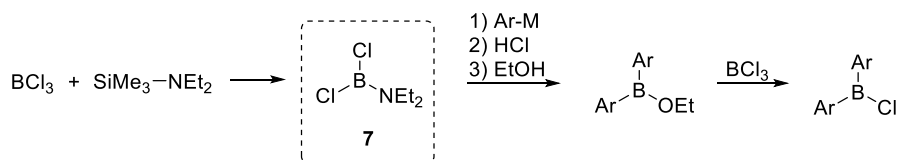
Scheme 4. Reactivity of FLP **1** with sulfur- and phosphorus-based gold(I) precursors.

Switching from gold(I) to copper(I), we described in **chapter 5** the reactivity of FLP **1** towards copper(I) chloride. The reaction of ambiphilic ligand **1** with 1 equivalent of Cu(I)Cl resulted in the formation of a chloro-bridged dimeric copper(I) complex. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed that in the solid state there is an $\eta^1\text{-C}$ interaction of the *ortho*-phenyl carbon and the copper(I) center. This dimeric complex showed green luminescent properties in the solid state upon UV irradiation at 366 nm and DFT calculations suggested that these properties result from metal-to-ligand charge transfer.



Scheme 5. Synthesis of a dimeric copper(I) complex.

Finally, in **chapter 6** we described an improved method for the synthesis of diphenylchloroborane, dimesitylchloroborane and bis(pentafluorophenyl)chloroborane using a two-step procedure. We also introduced a new methodology for the selective synthesis of highly Lewis acidic diarylchloroboranes following a protection–deprotection strategy. (Diethylamino)dichloroborane **7** was used as mono-protected building block, which can be functionalized with aryl groups using Grignard or organolithium reagents and subsequently be converted to the corresponding borinic esters. Subsequently, these borinic esters can be quantitatively converted to the desired chloroboranes by treatment with 1 equivalent of BCl_3 , which enables a straightforward preparation of these widely used boron building blocks.



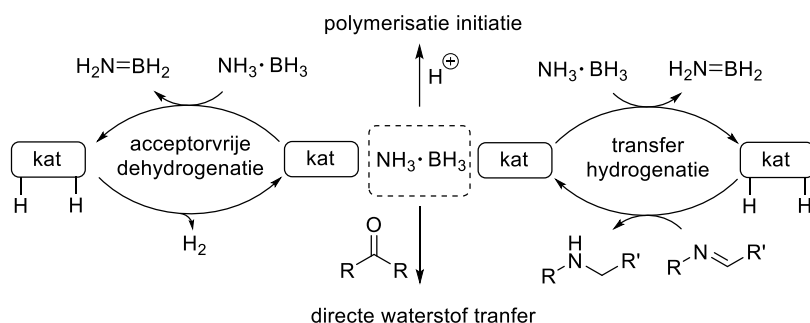
Scheme 6. Synthesis of diarylchloroboranes from **7** as mono-protected building block.

The chemistry described in this thesis demonstrated the versatility of geminal phosphorus/boron based frustrated Lewis pairs. We showed that one geminal FLP can be successfully applied in main-group catalysis, used for the stabilization of reactive species, and applied as ambiphilic ligand for transition metals. In-depth computational analyses of the underlying mechanisms of this diverse reactivity generated more insights in the overall behavior of a FLP and facilitated the discovery of previously unexplored reactivity. These studies hopefully will encourage more synergy within the sub-fields of FLP chemistry, which would accelerate the development of more active and selective metal-free catalysts, generate new insights, and lead to the discovery of completely new reactivity.

Samenvatting

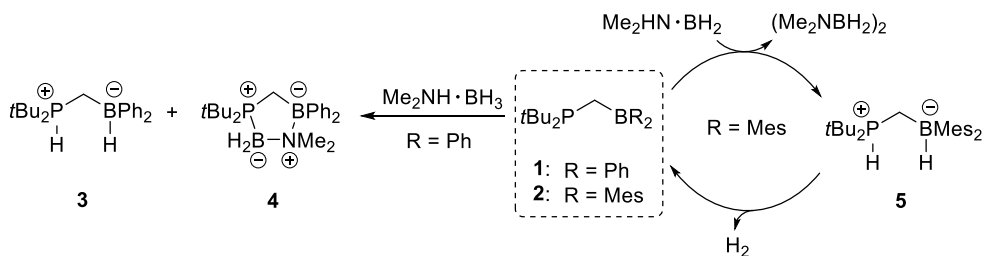
Toen het concept van gefrustreerde Lewis paren (FLP's) werd ontdekt in 2006, ontstond er een nieuw onderzoeksgebied binnen de hoofdgroep chemie. Vanaf dat moment zijn er diverse FLP's gerapporteerd die een grote variëteit aan substraten kunnen activeren, wat een belangrijke stap is voor FLP gekatalyseerde reacties. Dankzij het “donor-acceptor” karakter van FLP's kunnen deze ook gebruikt worden om zeer reactieve intermediären te stabiliseren, of als donor-acceptor ligand voor coördinatiechemie en katalyse. Dit proefschrift, getiteld “From Activation to Stabilization: Different Applications of a Frustrated Lewis Pair”, beschrijft de reactiviteit van geminale fosfor/boor gebaseerde gefrustreerde Lewis paren in verschillende onderzoeksgebieden zoals hoofdgroep katalyse, stabilisatie van zeer reactieve intermediären en organometaalchemie.

Een belangrijke klasse van hoofdgroep gebaseerde substraten zijn amine-boranen. Deze substraten hebben de afgelopen jaren veel aandacht gekregen als potentieel materiaal voor waterstofopslag en een overvloed aan metaal gebaseerde katalysatoren voor transfer en acceptorvrije dehydrogenatie van amine-boranen zijn inmiddels ontwikkeld. Als metaalvrij alternatief zijn er nieuwe systemen ontwikkeld voor de dehydrogenatie van amine-boranen die volledig gebaseerd zijn op p-blok elementen. In **hoofdstuk 1** wordt er een volledig overzicht gegeven van p-blok gebaseerde verbindingen die de stoichiometrische en substoichiometrische dehydrogenatie van amine-boranen faciliteren.



Schema 1. Verschillende mechanismes voor amine-boraan dehydrogenatie.

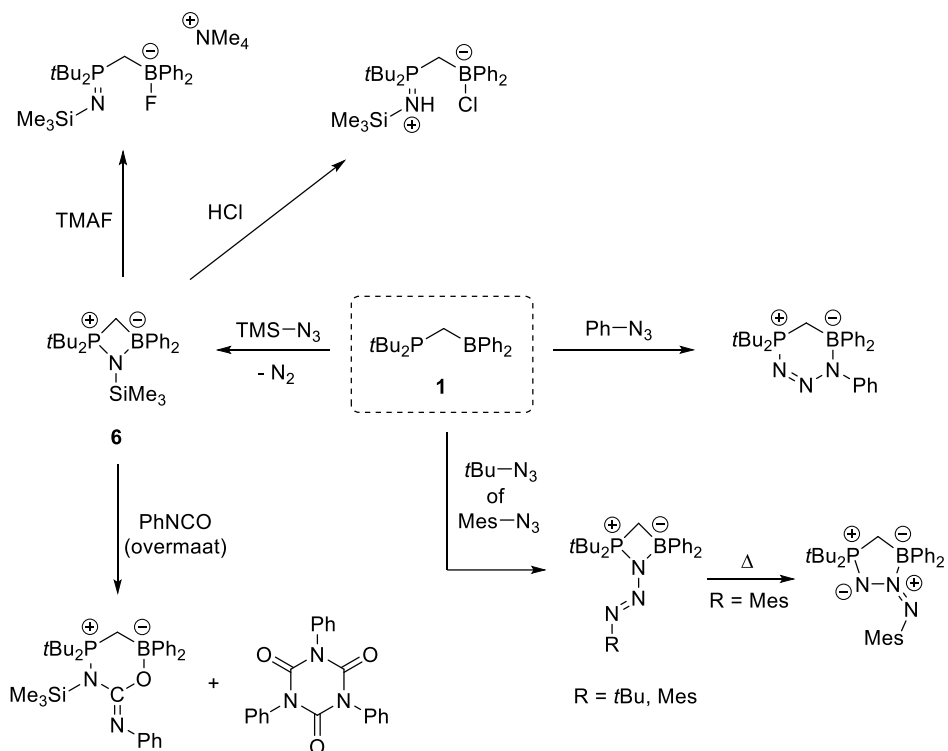
In **hoofdstuk 2** beschrijven we dat onze geminale fosfor/bor-gebaseerde FLP **1** stoichiometrisch dimethylamine-boraan kan dehydrogeneren wat leidt tot de vorming van het H₂-adduct **3** en heterocyclische verbinding **4**. We benadrukken dat een kleine modificatie aan **1** door de fenyl substituenten te vervangen voor mesityl substituenten (FLP **2**), de reactiviteit ingrijpend veranderd wat resulteert in een katalytisch systeem voor acceptorvrije amine-boraan dehydrogenatie. Het reactiemechanisme was geanalyseerd met DFT berekeningen en die lieten zien dat de waterstof abstractie verloopt via een overgangstoestand met B–H···B en N–H···P overdracht, wat wordt gevolgd door eliminatie van H₂. Aanvullende kinetische studies zijn volledig in overeenstemming met het voorgestelde mechanisme voor katalysator **2**. Met als doel een snellere katalysator te ontwikkelen, hebben we DFT berekeningen uitgevoerd om de invloed van de P- en B-substituenten te kunnen bestuderen van 23 verbindingen analoog aan **1** en **2**. Hieruit bleek dat Mes₂PCH₂BtBu₂ een zeer potentiële katalysator is voor deze reactie.



Schema 2. Stoichiometrische en katalytische reactie van dimethylamine-boraan met FLP **1** and **2**.

Vervolgens hebben we de reactie van FLP **1** met fenyl, *tert*-butyl, mesityl, en trimethylsilyl azide bestudeerd, wat beschreven staat in **hoofdstuk 3**. Als FLP **1** reageert met *t*BuN₃, MesN₃ of PhN₃ kan **1** het “Staudinger-type” fosfazide intermediair stabiliseren wat leidt tot de vorming van een 4-, 5-, of 6-ring als isoleerbaar product. Het mechanisme van de reactie was bestudeerd met behulp van DFT berekeningen die lieten zien dat de reactie verloopt met een initiële nucleofiele aanval van het azide op het boraan, waarbij een 6-ring gevormd wordt als intermediair. Dit intermediair kan alleen geïsoleerd worden als **1** met PhN₃ reageert, en in het geval van *t*BuN₃ en MesN₃ legt dit intermediair vervolgens om naar

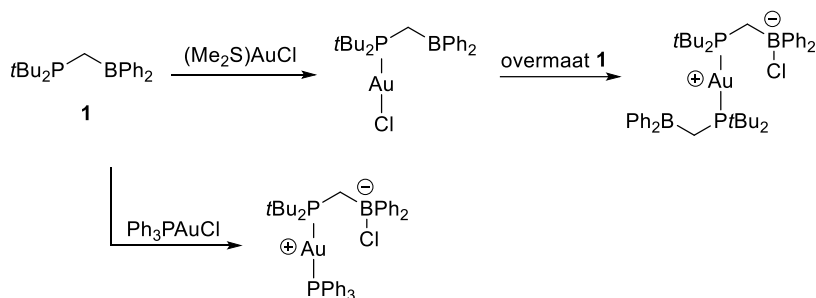
de bijbehorende 4-ring. De reactie van FLP **1** met TMS-N₃ verloopt vermoedelijk initieel volgens hetzelfde mechanisme, alleen vindt in dit geval wel stikstof eliminatie plaats wat **6** als product oplevert. Wij hebben laten zien dat **6** nog steeds FLP reactiviteit bevat en kan reageren met zoutzuur, tetramethylammonium fluoride en fenylisocynaat.



Schema 3. Reactiviteit van FLP **1** met azides en reactiviteit van **6**.

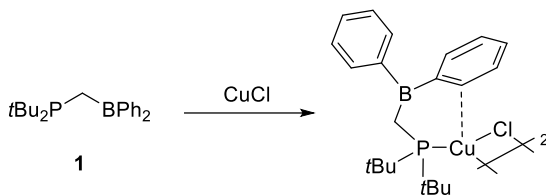
In **hoofdstuk 4** gebruikten we FLP **1** als donor-acceptor ligand voor verschillende goud(I) uitgangsstoffen en bestudeerde we het verschil in coördinatie chemie tussen **1** en zijn P/Al analoog. Wij hebben gevonden dat de reactie van **1** met het zwavel gebaseerde complex (Me₂S)AuCl leidt tot substitutie van de SMe₂ en de vorming van een lineair goud(I) complex. Dit is in tegenstelling tot de P/Al analoog, die leidt tot splitsing van de Au-Cl binding. Dit verschil in reactiviteit was bestudeerd met behulp van DFT berekeningen en die lieten zien dat het Lewis zuur in het ligand bepalend is voor de voorkeur voor SMe₂ substitutie of

splitsing van de Au–Cl binding. Om de invloed van de goud(I) uitgangsstof te onderzoeken gebruikte we ook (Ph₃P)AuCl dat een sterker donerend trifenylfosfine ligand gebonden heeft. Dit leidde tot verandering van reactie mechanisme en de reactie van **1** met (Ph₃P)AuCl resulteerde in heterolytische splitsing van de Au–Cl binding. DFT berekeningen lieten zien dat dit verschil in reactiviteit direct gecorreleerd is aan de donerende kracht van het co-ligand. SMe₂ bindt niet sterk genoeg aan goud(I) om te kunnen compenseren voor de vorming van een zwakkere B–Cl binding, en om op die wijze de heterolytische Au–Cl splitsing te faciliteren. Daarentegen, PPh₃ bindt sterker aan goud(I) en kan daarmee wel compenseren voor de vorming van zwakkere B–Cl binding, wat leidt tot heterolytische splitsing van de Au–Cl binding van (Ph₃P)AuCl door **1**.



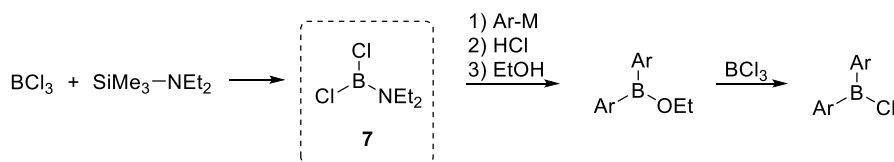
Schema 4. Reactiviteit van FLP **1** met zwavel- en fosfor-gebaseerde goud(I) uitgangsstoffen.

We beschrijven in **hoofdstuk 5** de reactiviteit van FLP **1** met koper(I)chloride. De reactie van ligand **1** met 1 equivalent Cu(I)Cl resulteerde in de vorming van een chloor-gebrugde koper(I) complex. Röntgendiffractie-analyse van het kristallijne product wees uit dat er in de vaste fase een η^1 -C interactie is tussen de *ortho*-fenyl koolstof en het koper(I) atoom. Het complex heeft groene luminescente eigenschappen bij irradiatie met UV licht van 366 nm en DFT berekeningen suggereren dat deze eigenschappen het resultaat zijn van een ladingsoverdracht van het metaal naar het ligand.



Schema 5. Synthese van een koper(I) complex.

Tot slot, in **hoofdstuk 6** beschrijven we een verbeterde methode voor de synthese van difenylchloroboraan, dimesitylchloroboraan en bis(pentafluorofenyl)chloroboraan waarbij we gebruik maken van een twee-staps synthese. Ook introduceren we een nieuwe methodologie om selectief bis-gesubstitueerde sterk Lewis zure diarylchloroboranen te kunnen maken, door middel van een bescherming-ontscherming strategie. (Diethylamino)dichloroboraan **7** was gebruikt als mono-beschermde bouwsteen dat gefunctionaliseerd kan worden met Grignard of organolithium reagentia en vervolgens omgezet kan worden naar de corresponderende boor esters. Vervolgens kunnen deze boor esters kwantitatief worden omgezet naar het chloroboraan met behulp van 1 equivalent BCl_3 . Deze methode zorgt voor een vereenvoudiging van de synthese van deze bouwstenen die volop worden gebruikt in de hoofdgroep chemie.



Schema 6. Synthese van diarylchloroboranen vanuit **7** als mono-beschermde bouwsteen.

De chemie die wordt beschreven in dit proefschrift laat de veelzijdigheid zien van geminale fosfor/boor gebaseerde gefrustreerde Lewis paren. We hebben laten zien dat een P/B FLP succesvol toegepast kan worden als katalysator in hoofdgroep chemie, ook gebruikt kan worden om reactieve intermediären te stabiliseren én toegepast kan worden als donor-acceptor ligand in overgangsmetaal chemie. Diepgaande DFT analyses om het

achterliggende mechanisme te kunnen doorgronden genereerde meer inzicht in de reactiviteit van de FLP en maakte zo nieuwe ontdekkingen mogelijk binnen deze FLP chemie. De besproken chemie zal hopelijk aanzetten tot meer synergie binnen de subklassen van de FLP chemie, wat mogelijk een nieuwe impuls kan zijn voor de ontwikkeling van actievere en selectievere metaalvrije katalysatoren, het genereren van nieuwe inzichten, en de ontdekking van compleet nieuwe reactiviteit.

Dankwoord

Het zit er op, het boekje is af. Deze klus had ik nooit alleen kunnen klaren, daarom wil ik graag een aantal mensen bedanken die mij ontzetten geholpen of gesteund hebben, op welke manier dan ook.

Allereerst mijn promotor, *Dr. Chris Slootweg*. Toen jouw Vidi beurs binnen kwam was ik er als de kippen bij. Dié FLP chemie, dát wilde ik! Dank je wel dat je mij de kans hebt gegeven om van een gretige waio een echte aio te kunnen worden. Je hebt me geholpen mijzelf te ontwikkelen op vele gebieden zowel binnen als buiten de wetenschap. Ik heb genoten van onze samenwerking en ik ben zeer dankbaar dat ik een onderdeel mocht zijn van de Slootweg groep. Uiteraard wil ik ook mijn co-promotor *Dr. Andreas Ehlers* bedanken. Mede dankzij jou heb ik de wereld van de computationele chemie kunnen ontdekken. Bedankt voor al je suggesties en je kritische blik op de behaalde resultaten. Mede hierdoor wisten we het onderzoek steeds tot een hoger niveau te tillen.

Mijn dank gaat ook uit naar *Prof. Dr. Koop Lammertsma*, aanvankelijk mijn promotor toen ik mijn promotie traject begon aan de Vrije Universiteit Amsterdam. Bedankt voor alle suggesties en support in die eerst jaren. Daarnaast wil ik ook gelijk *Prof. Dr. Jan van Maarseveen* bedanken. Jan, na de verhuizing naar de Universiteit van Amsterdam was jij in het begin onze “adoptie promotor”. Door jouw openheid en enthousiasme voelde ik mij gelijk thuis in de E2 labs, mijn dank is daarom ook zeer groot dat je deel uit wilt maken van mijn promotie commissie. Daarnaast zal ik de experimenten buiten het lab nooit vergeten, wat heb ik daar van genoten zeg. Mocht je in de toekomst nou écht geen vrijwilliger kunnen vinden om de reactiviteit van kalium te demonstreren, dan mag je me altijd bellen!

Next, I would also like to thank *Prof. Dr. Didier Bourissou* and *Dr. Ghenwa Bouhadir*, for giving me the opportunity to work in their labs in Toulouse, and for their valuable feedback on the work described in chapter 4. Additionally, I would also like to thank *Prof. Dr. Doug Stephan*, *Prof. Dr. Joost Reek*, *Prof. Dr. Bas de Bruin*, *Dr. Rebecca Melen* and *Dr. Edwin Otten* for being part of my doctoral committee.

Verschillende mensen hebben mij ook in en rondom het lab geholpen. *Bas de Jong*, door jou was er nooit een gebrek aan lab benodigdheden. Bedankt dat je altijd gemotiveerd was om van alles te bouwen voor het lab en voor alle technieken die je mij hebt geleerd. Mijn dank gaat ook uit naar *Ed Zuidinga*, die mij heeft geholpen de exacte massa's te bepalen van mijn gevoelige verbindingen. Additionally, I would also like to thank *Dr. Martin Nieger*, who determined all the X-ray crystal structures described in this thesis.

My special thanks goes out to *Emmanuel* and *Tania*. I had a wonderful time when we started as a brand new team, sharing a lab at the VU university. Emmanuel, you taught me a lot about DFT calculations, but also a lot about chemistry in general. Tania, thanks for the nice working environment at the VU and UVA, it was a pleasure to work with you side by side for all those years.

Mijn dank gaat uit naar *Evi, Marissa, Flip, Ferial* en *Laurian*. Bedankt voor de fijne samenwerking en de gezelligheid in het lab of tijdens de lunch. Ook wil ik mijn toenmalige VU collega's *Jaap, Jeroen, Yann, Max, Tom, Jos, Mark* en *Leon* bedanken. Ik heb genoten van de tijd op de VU, veel van jullie kunnen leren en goed gelachen tijdens de borrels.

Ook ben ik de SOC groep ontzettend dankbaar voor het warme ontvangst tijdens onze verhuizing naar de UvA. *Henk, Steen, Tati* and *Francesco* thanks a lot for all the feedback during the workgroup meetings. Ook wil ik *Hans, Martin*, en *Nick* bedanken voor alle hulp op het lab. I would also like to thank the rest of the (former) SOC members: *Gaston, Roel, Yolanda, Luuk, Diewertje, Arnout, Simone, Kananat, Wen-Liang, Piotr, Jan, Maria, Vasilis* and *Wesley*, I really enjoyed our working environment.

Ook heb ik het genoeg gehad om een flink aantal studenten te begeleiden op het lab. *Johan, Selina, Ibrahim, Benjamin, Vera, Roy, Bart, Bas* en ook momenteel nog *Chim* en *Renske*, dank jullie wel voor al jullie inzet!

Niet te vergeten, mijn paranimfen *Wessel* en *Daniël*, ook jullie ben ik ontzettend dankbaar. Jullie hebben alles aangehoord; de successen, maar ook de frustraties. Wessel, dank je wel voor al die momenten dat we gewoon "effe lekker gingen chillen". Even geen chemie, maar gewoon een goed koud biertje! Daniël, 3 keer per week sporten betekent vaak bij ons 3 keer per week werkbespreking, maar dan wel in de meest relaxte vorm. Dank je wel dat we altijd konden sparren over mijn projecten en voor al je input en suggesties.

Ik wil graag ook mijn familie een schoonfamilie enorm bedanken. Jullie onuitputtelijke nieuwsgierigheid over wat ik nou precies allemaal uitvoer in zo'n lab daagt mij iedere keer weer uit om dit zo helder mogelijk uit een te zetten zodat niet alleen ik, maar iedereen het kan begrijpen. Nadrukkelijk wil ik mijn ouders *Tanja* en *Henk* bedanken, die mij vanaf jongs af aan alle mogelijkheden hebben gegeven om verslingerd te raken aan de wonderen van de natuur. Het feit dat ik edelstenen kon verzamelen, een elektrodoos kreeg, of een sterrenkijker had (met de sterkte van een verrekijker, maar dat wist ik toen nog niet!) heeft allemaal bijgedragen aan dit pad dat ik heb gekozen en dat ik dit punt heb weten te bereiken. Dank jullie wel dat jullie mij hebben gesteund in al mijn keuzes.

Tot slot wil ik *Chiara*, mijn vriendin (inmiddels zelfs verloofde!), ontzettend bedanken. Gedurende mijn promotie traject heb jij altijd voor mij klaar gestaan, zorgde je altijd voor een fijn thuis en heb je mij ook door de laatste loodjes heen geloodst. Successen werden gebruikelijk gevierd met een flesje bubbels, maar ook in de tijden dat ik niet meer wist hoe het verder moest was jij daar juist mijn rots in de branding. Dank je wel voor alles wat je voor mij hebt gedaan en ik kijk ontzettend uit naar onze toekomst samen.

List of Publications

- [1] **D. H. A. Boom**,^{1,3} J. C. Slootweg,^{1,8,9} “*Dehydrogenation of Amine-Boranes using p-block Compounds*”, to be submitted (Review).
- [2] **D. H. A. Boom**,¹⁻⁵ A. W. Ehlers,^{6,8} M. Nieger,⁷ J. C. Slootweg,^{1,8,9} “*New Insights in Frustrated Lewis Pair Chemistry with Azides*”, to be submitted.
- [3] **D. H. A. Boom**,¹⁻⁵ A. W. Ehlers,^{6,8} M. Nieger,⁷ M. Devillard,⁸ G. Bouhadir,⁸ D. Bourissou,^{1,8} J. C. Slootweg,^{1,8,9} “*Gold(I) Complexes of the Geminal Phosphinoborane $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{BPh}_2$* ”, *ACS Omega*, **2018**, 3, 3945–3951.
- [4] **D. H. A. Boom**,¹⁻⁵ A. W. Ehlers,^{6,8} M. Nieger,⁷ J. C. Slootweg,^{1,8,9} “*Coordination of the ambiphilic phosphinoborane $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{BPh}_2$ to Cu(I)Cl* ”, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2017**, 72, 781–784.

- 1 Conceptual ideas
- 2 Experimental work
- 3 Preparation of the manuscript
- 4 Computational studies
- 5 Spectroscopic studies
- 6 Supervision of computational studies
- 7 X-ray analysis
- 8 Feedback on the manuscript
- 9 Project supervision

