

**Diazaborole**  
**als Endgruppen in organischen**  
**Donor-Akzeptor-Systemen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
Daniel Eickhoff  
aus Steinhagen

Bielefeld 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber
2. Gutachter: Prof. Dr. B. Hoge

## Danksagung

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2008 bis Februar 2012 an der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Lothar Weber angefertigt.

Herrn **Prof. Dr. Lothar Weber** danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, für die ständige Diskussionsbereitschaft und das stete Interesse am Fortschreiten dieser Arbeit.

Herrn **Prof. Dr. Berthold Hoge** danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe AC II, Jan Förster, Tobias Fröbel, Johannes Halama, Kenny Hanke, Sandra Henze, Jan Kahlert, Jens Krümberg, Henry Kuhtz, Anna Lena Raza, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Vanessa Werner möchte ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das gute Arbeitsklima, die freundliche Hilfe und Diskussionsbereitschaft bei allen Problemen und Fragestellungen, sowie für das gute Arbeitsklima danken.

Bei den Mitgliedern der physikalischen Chemie I, L. Böhling, Dr. A. Brockhinke, Dr. R. Brockhinke und Dr. S. Schwedler möchte ich mich ebenfalls für eine nette Kooperation und die Durchführung zahlreicher photophysikalischer Messungen bedanken.

Für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen, die sehr interessante Erkenntnisse zu den in dieser Arbeit vorgestellten Molekülen geliefert haben, möchte ich mich sowohl bei den Arbeitskreisen von Prof. Dr. A. Chrostowska von der Universität Pau und Prof. Dr. T. B. Marder von der Universität Durham, als auch bei Jan Kahlert bedanken.

Des Weiteren danke ich Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und den Herren Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Dem MS-Service der Fakultät für Chemie Herrn Dr. M. Letzel und seinem Team danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren. Frau B. Michel danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Ein großer Dank gilt auch meinen Eltern, Dietlind und Peter und meiner Schwester Christine für ihre vielfältige Unterstützung und Fürsorge.

Mein ganz besonderer Dank gilt Sandra Kuhlwilm, die mich nicht nur in der Zeit dieser Arbeit, sondern weit darüber hinaus immer unterstützt und motiviert hat.

Wissenschaft ist keine Frage der Nützlichkeit, sondern des Fortschritts!  
Loriot (1923-2011)

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Å</b>	Angstrøm
<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>Alkyl</b>	allgemein: organischer aliphatischer Rest
<b>Aryl</b>	allgemein: organischer aromatischer Rest
<b>ber.</b>	Berechnet
<b>Bu</b>	Butyl
<i>c</i>	<i>cyclo</i>
<b>CT</b>	Charge Transfer
<b>d</b>	Dublett (NMR-Spektroskopie)
<b>D</b>	Debye
<b>dd</b>	doppeltes Dublett (NMR-Spektroskopie)
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
<b>dest.</b>	Destilliert
<b>DFT</b>	Density functional theory
<b>EI</b>	Elektronenstoßionisation
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
<b>Et</b>	Ethyl
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>gef.</b>	Gefunden
<b>h</b>	Stunde
<b>HOMO</b>	Höchst besetztes Orbital
<b>Hz</b>	Hertz
<b>ICT</b>	Internal Charge Transfer
<b>IC</b>	Internal Conversion
<b><i>i</i>-Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl
<b>ISC</b>	Inter System Crossing
<b><i>J</i></b>	Kopplungskonstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{max, abs}}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\text{max, em}}$	Emissionsmaximum
<b>LED</b>	Licht emittierende Diode, Leuchtdiode
<b>LUMO</b>	Tiefstes unbesetztes Orbital
<b><i>m</i></b>	<i>meta</i>
<b>m</b>	Multiplett (NMR-Spektroskopie)

## Abkürzungsverzeichnis

---

<b>μ</b>	Micro
<b>M</b>	Molar
<b>M<sup>+</sup></b>	Molekülion
<b>Me</b>	Methyl
<b>Mes</b>	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
<b>mL</b>	Milliliter
<b>mmol</b>	Millimol
<b>MO</b>	Molekülorbital
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>m/z</b>	Verhältnis von Masse zu Ladung
<b>nm</b>	Nanometer
<b>NLO</b>	Nichtlineare Optik
<b>NMR</b>	Nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<b>OLED</b>	Organic Light Emitting Diode
<b>Ph</b>	Phenyl
<b>ppm</b>	Parts per million (NMR-Spektroskopie)
$\phi_f$	Fluoreszenzquantenausbeute
<b>q</b>	Quartett (NMR-Spektroskopie)
<b>R</b>	Rest
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>s</b>	Singulett (NMR-Spektroskopie)
<b>sept.</b>	Septett (NMR-Spektroskopie)
<b>t</b>	Triplett (NMR-Spektroskopie)
<b>Tab.</b>	Tabelle
<b><i>t</i>-Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>TD-DFT</b>	Time-dependent density functional theory
<b><i>tert</i></b>	Tertiär
<b>Th</b>	Thienyl
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TMS</b>	Trimethylsilyl
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>V</b>	Volt
<b>Xyl</b>	<i>o</i> -Xylyl (2,6-Dimethylphenyl)

<b>1 Einleitung</b>	
<b>1.1 Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	
<b>2.1 Bor-Stickstoff-Heterocyclen</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Eigenschaften ausgewählter Organoborverbindungen</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Donor-Akzeptor-Systeme</b>	<b>9</b>
<b>2.4 Bor in Donor-Akzeptor-Systemen</b>	<b>10</b>
<b>2.5 Spektroskopische Grundlagen</b>	<b>12</b>
2.5.1 Jablonski-Diagramm	12
2.5.2 Prozesse, die den Stokes Shift eines Moleküls beeinflussen	14
2.5.3 Berechnung des Stokes Shift	15
<b>3. Aufgabenstellung</b>	<b>16</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>4.1 Benzodiazaborol-funktionalisierte Diphenylacetylene</b>	<b>17</b>
4.1.1 Synthese der Vorstufen für 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierte Diphenylacetylene	17
4.1.2 Synthese der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene <b>16-22</b>	17
4.1.3 NMR-Daten der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene <b>16-22</b>	20
4.1.4 Röntgenstrukturanalysen der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene <b>16, 17 und 19-22</b>	21
4.1.5 Photophysikalische Eigenschaften der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene <b>16-22</b>	23
<b>4.2 1,3,2-Benzodiazaborole in linearen Donor-Akzeptor Systemen</b>	<b>33</b>
4.2.1 Synthese und Eigenschaften der neuen Verbindungen <b>31, 33, 35 und 36</b>	33
4.2.2 Synthese und Eigenschaften der Verbindungen <b>40-42 und 45-48</b>	34
4.2.3 NMR-Daten der Verbindungen <b>40-44, 47-49 und 52</b>	37
4.2.4 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen <b>41-44 und 47-49</b>	38
4.2.5 Photophysikalische Eigenschaften Verbindungen <b>40-44, 47-49 und 52</b>	41
4.2.6 Theoretische Berechnungen zu den Verbindungen <b>40', 41', 43' und 44'</b>	44
4.2.7 Weitere Untersuchungen zu den Eigenschaften ausgewählter Verbindungen	50
4.2.8 Solvatochromie und Komplexbildung mit Fluoridionen	54

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>4.3 Synthese und Eigenschaften neuer Diazaborolsysteme</b>	<b>62</b>
4.3.1 Synthese und Eigenschaften der neuen Verbindungen <b>56, 57</b> und <b>61-66</b>	62
4.3.2 NMR-Daten der Verbindungen <b>56, 57</b> und <b>63-66</b>	65
4.3.3 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen <b>56</b> und <b>57</b>	65
4.4.4 Synthese und Eigenschaften der Verbindungen <b>79-82</b>	68
4.3.5 Versuche zur Synthese von Diazaborolen ausgehend von den Verbindungen <b>79-81</b>	69
4.3.6 Synthese, Struktur und Eigenschaften der Verbindung <b>84</b>	69
<b>4.4 Synthese und Eigenschaften von Verbindungen, mit zwei Benzodiazaboroleinheiten</b>	<b>72</b>
4.4.1 Synthese und Eigenschaften von <b>91-92</b> und <b>94-95</b>	72
4.4.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur der Bisdiazabole <b>96</b> und <b>97</b>	73
4.4.3 Synthese und Eigenschaften der Verbindung <b>99</b>	75
4.4.4 Synthese und Eigenschaften der Verbindung <b>101</b>	77
4.4.5 Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von Verbindung <b>101</b> durch die Zugebe von Fluoridionen	80
<b>4.5 Synthese und Eigenschaften von Verbindungen, die strukturelle Ähnlichkeiten zu Benzodiazaborolen aufweisen</b>	<b>88</b>
4.5.1 Synthese der Verbindungen <b>104, 106-109, 111, 112</b> und <b>114-116</b>	88
4.5.2 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen <b>104, 106-108, 111, 112, 114</b> und <b>115</b>	90
4.5.3 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen <b>114</b> und <b>116</b>	90
4.5.4 Photophysikalische Daten der Verbindungen <b>31, 104, 106, 111, 112</b> und <b>114-116</b>	92
4.5.5 Nachweis des „Charge Transfer“ Charakters der Verbindungen <b>43, 48, 114</b> und <b>115</b> durch die Zugabe von Fluoridionen	94
<b>5. Experimenteller Teil</b>	
<b>5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>96</b>
<b>5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik</b>	<b>96</b>
<b>5.3 Literaturbekannte Verbindungen</b>	<b>98</b>
<b>5.4 Synthesen der Verbindungen</b>	<b>100</b>
5.4.1 Synthese von 2[3'-Cyano-4'[phenylethynyl]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>18</b> )	100
5.4.2 Synthese von 2[3'-Cyano-4'[4''-(methylthio)phenylethynyl]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>20</b> )	101

## Inhaltsverzeichnis

---

5.4.3	Synthese von 2[3'-Cyano-4'[4''-(dimethylamino)phenylethynyl]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>21</b> )	102
5.4.4	Synthese von 2[3'-Cyano-4'[4''-cyanophenylethynyl]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>22</b> )	103
5.4.5	Synthese von 2-(Dimesitylboryl)thiophen ( <b>31</b> )	104
5.4.6	Synthese von 5-Brom-5'-dimesitylboryl-2,2'-dithiophen ( <b>33</b> )	105
5.4.7	Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen ( <b>35</b> )	106
5.4.8	Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(ethynyl)thiophen ( <b>36</b> )	107
5.4.9	Synthese von 4-(Dimesitylboryl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)benzol ( <b>40</b> )	108
5.4.10	Synthese von 4-(Dimesitylboryl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)biphenyl ( <b>41</b> )	109
5.4.11	Synthese von 4-(Cyano)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)benzol ( <b>42</b> )	110
5.4.12	Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen ( <b>43</b> )	111
5.4.13	Synthese von 5-(Dimesitylboryl)-5'-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborol-2''-yl)-2,2'-dithiophen ( <b>44</b> )	112
5.4.14	Synthese von 2-(4'-Bromphenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole ( <b>47</b> )	113
5.4.15	Synthese von 2-(4'-Dimesitylboryl-phenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>48</b> )	114
5.4.16	Synthese von 2-(5'-Dimesitylboryl-2'-thienylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>49</b> )	115
5.4.17	Synthese von 2-(4'-Cyanophenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole ( <b>52</b> )	116
5.4.18	Fluoridierung von <b>48</b>	117
5.4.19	Fluoridierung von <b>49</b>	118
5.4.20	Synthese des Boroliums Salzes <b>56</b>	119
5.4.21	Synthese von 8-Bromo-7,9-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphtho[1,2-d]-[1,3,2]diazaborol ( <b>57</b> )	120
5.4.22	Synthese des Boroliums Salzes <b>61</b>	121
5.4.23	Synthese des Boroliums Salzes <b>62</b>	121
5.4.24	Reduktion des Boroliums Salzes <b>61</b>	122
5.4.25	Reduktion des Boroliums Salzes <b>62</b>	122

## Inhaltsverzeichnis

---

5.4.26	Synthese der Tetraaminoaromaten <b>79-82</b>	123
5.4.27	Synthese von 2,6-Dibromo-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetraphenylbenzo-bis(diazaborol) ( <b>84</b> )	125
5.4.28	Versuch der Substitution des Boratoms von Verbindung 84	126
5.4.29	Synthese von 2-Brom- <i>N</i> -isopropylanilin ( <b>91</b> )	127
5.4.30	Synthese von 2-Brom- <i>N</i> -cyclohexylanilin ( <b>92</b> )	128
5.4.31	Synthese von <i>N,N'</i> -(Bis-2'-isopropylamino-phenyl)- <i>p</i> -phenylenediamin ( <b>94</b> )	129
5.4.32	Synthese von <i>N,N'</i> -(Bis-2'-cyclohexylamino-phenyl)- <i>p</i> -phenylenediamin ( <b>95</b> )	130
5.4.33	Synthese von 1,4-Bis[(2'-brom-3'-isopropyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol ( <b>96</b> )	131
5.4.34	Synthese von 1,4-Bis[(2'-brom-3'-cyclohexyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol ( <b>97</b> )	132
5.4.35	Synthese von 1,4-Bis[2'-phenylethynyl-3'-isopropyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol ( <b>99</b> )	133
5.4.36	Synthese von 1,4-Bis[2'- <i>p</i> -dimesitylboryl-phenylethynyl-3'-cyclohexyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol ( <b>101</b> )	134
5.4.37	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborol ( <b>104</b> )	135
5.4.38	Synthese von 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborolidin ( <b>106</b> )	136
5.4.39	Synthese von 2-Dimesitylboryl-5-trimethylsilylthiophen ( <b>107</b> )	137
5.4.40	Synthese von 2-Dimesitylboryl-5-dibromborylthiophen ( <b>108</b> )	138
5.4.41	Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborolidin ( <b>111</b> )	139
5.4.42	Synthese von 2-(5-(Dimesitylboryl)thiophen-2-yl)benzodioxaborol ( <b>112</b> )	140
5.4.43	Synthese von 2-(5-(Dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1-methylindol ( <b>114</b> )	141
5.4.44	Synthese von 2-((4-(Dimesitylboryl)phenyl)ethynyl)-1-methylindol ( <b>115</b> )	142
5.4.45	Synthese von 4-((1-Methylindol-2-yl)ethynyl)benzonnitril ( <b>116</b> )	143
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>144</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur</b>	<b>152</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang</b>	<b>157</b>

### 1.1 Motivation

Die heutige Zeit ist sehr stark durch einen rasanten Wandel und Fortschritt in der Technik gekennzeichnet. Dies betrifft eine große Zahl von Lebensbereichen wie Energiegewinnung, und -einsparung, Informationsspeicherung bzw. -übertragung und Telekommunikation.

Hierfür werden stetig neue Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften benötigt, wobei in fast allen Bereichen der technischen Anwendung immer öfter organische bzw. metallorganische Verbindungen die bisher favorisierten Materialien wie Metalle, anorganischen Halbleiter und Kristalle ersetzen.

Bei der Erzeugung von Licht werden herkömmliche Glühlampen verstärkt durch Leuchtdioden (LED) und diese wiederum durch organische Leuchtdioden (OLED) ersetzt. OLEDs besitzen im Vergleich zu Glühlampen nicht nur einen deutlich höheren Wirkungsgrad, sondern im Vergleich zu LEDs auch den Vorteil, dass mit ihnen großflächige flexible Displays realisiert werden können.<sup>1</sup>

Im Rahmen einer effizienteren Energiegewinnung wird versucht, die teuer und energieaufwendig produzierten Solarzellen auf Siliziumbasis durch organische Solarzellen zu ersetzen. Auch anorganische Kristalle mit nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften, die sich als optische Schalter und als Bauelemente zur Signalverarbeitung eignen, wurden in der letzten Zeit immer stärker durch eine große Zahl von organischen Verbindungen ersetzt, die diese Eigenschaften zeigen.<sup>2</sup>

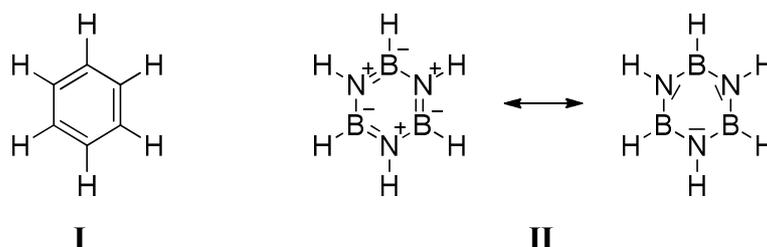
In den hier genannten Anwendungen, aber auch in biologischen Prozessen, wie zum Beispiel der Photosynthese, spielt die Energie- und Elektronenübertragung von einem Donor auf einen Akzeptor (inter- und intramolekular) eine fundamentale Rolle.<sup>3</sup>

Daher ist die Synthese von Molekülen, die Donor- und Akzeptorgruppen tragen, ein besonders interessantes Forschungsgebiet. Die Eigenschaften wie Löslichkeit, optische Reinheit, thermische Stabilität und vor allem die elektronischen Charakteristika, können durch kleine Veränderungen am verbrückenden  $\pi$ -System systematisch verändert werden.<sup>4</sup>

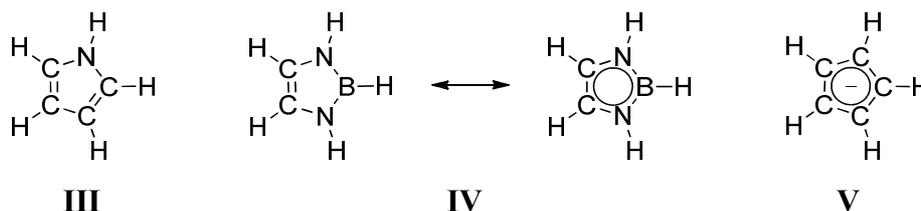
Um maßgeschneiderte Verbindungen gezielt synthetisieren zu können, ist es wichtig den Einfluss, den eine funktionelle Gruppe auf das Molekül ausübt, möglichst gut zu verstehen. Neben dem Verständnis solcher Einflüsse ist auch die Suche nach neuen Donor- und Akzeptoreinheiten eine wichtige Aufgabe der präparativen Chemie.

### 2.1 Bor-Stickstoff-Heterocyclen

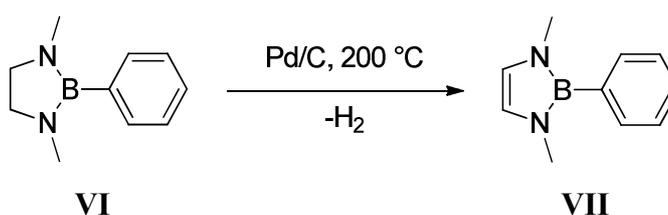
In der Hauptgruppenchemie spielen Heterocyclen, die Bor- und Stickstoffatome enthalten eine bedeutende Rolle. Das wohl bekannteste Beispiel dieser Klasse stellt das von Stock und Pohland im Jahre 1926 synthetisierte Borazin (**II**) dar.<sup>5</sup> Bei diesem ersetzen die drei B-N-Einheiten formal die drei C=C-Einheiten im Benzol (**I**).



Dieses Konzept des Austauschs isoelektronischer Einheiten lässt sich auf eine Vielzahl organischer Moleküle übertragen. So erhält man durch den formalen Austausch einer C=C-Einheit im Pyrrol (**III**) das 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol (**IV**), welches seinerseits zum Cyclopentadienid (**V**) isoelektronisch ist.

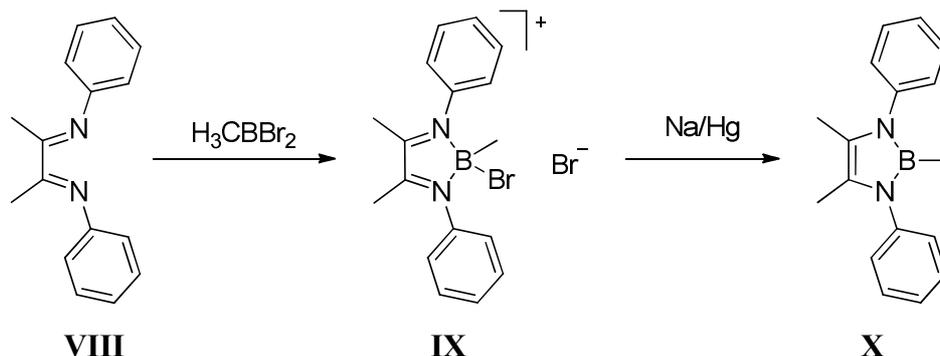


Die Darstellung des ersten 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborols **VII** gelang 1973 Merriam und Niedenzu durch die katalytische Dehydrierung eines Diazaborolidins **VI**.<sup>6</sup>

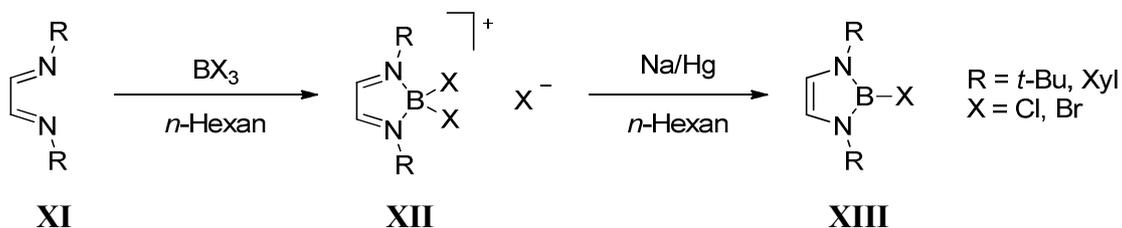


Nur kurze Zeit später wurde von WEBER und SCHMID eine alternative und präparativ einfachere Darstellungsmethode entwickelt.<sup>7</sup> Dabei liefert die Umsetzung eines Diimins **VIII** mit Dibrommethylboran das Boroliumsalz **IX**, welches im Anschluss mit Natriumamalgam zum Diazaborol **X** reduziert wird.

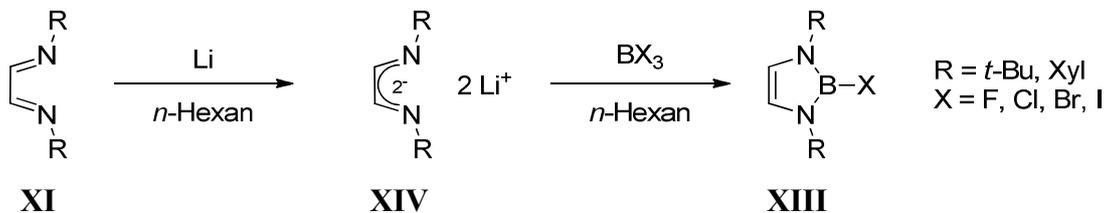
## 2. Theoretischer Hintergrund



Ende der neunziger Jahre veröffentlichten WEBER *et al.* eine Synthesestrategie, bei der die 2-Halogen-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborole **XIII** in zwei Schritten erhalten wurden. Bei der ersten Syntheseroute werden zunächst Diimine **XI** mit einem Bortrihalogenid zum Boroliumsalz **XII** umgesetzt und dieses im Anschluss mit Natriumamalgame zum entsprechenden Diazaborol **XIII** reduziert.

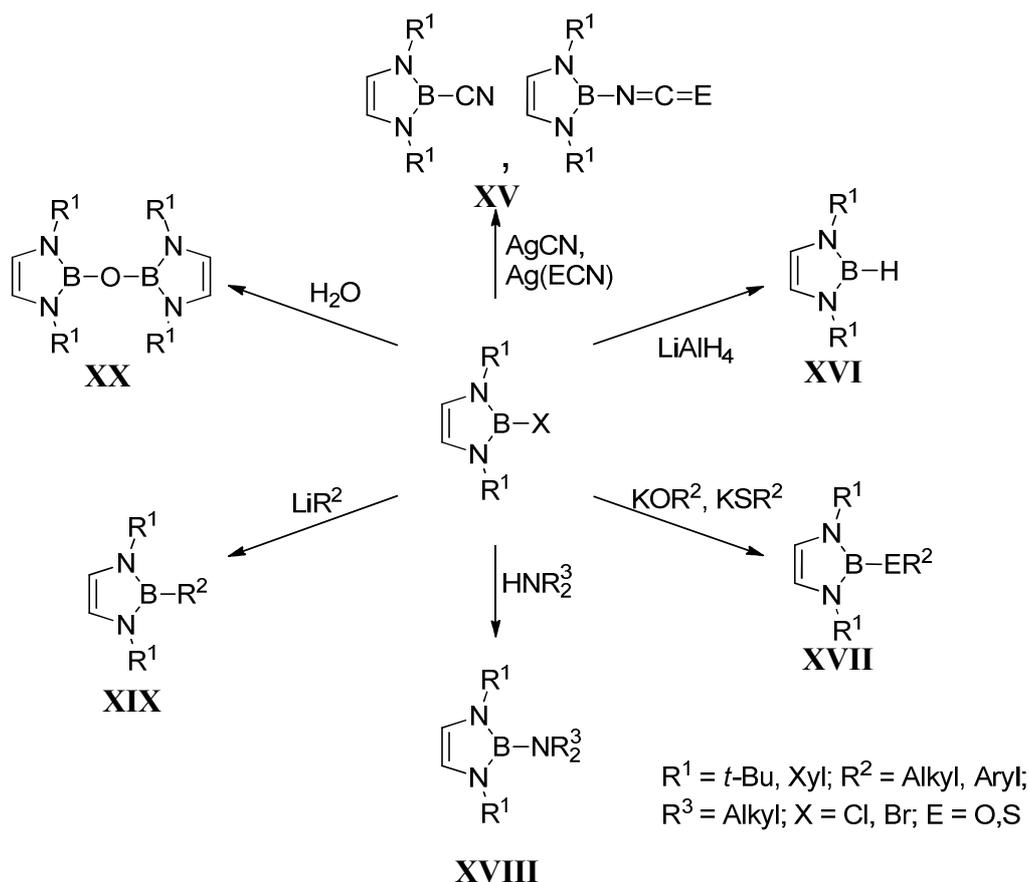


Alternativ wird das Diazabutadien **XI** zunächst mit elementarem Lithium zu **XIV** reduziert und dieses im Anschluss mit dem entsprechenden Bortrihalogenid zum Diazaborol **XIII** umgesetzt.

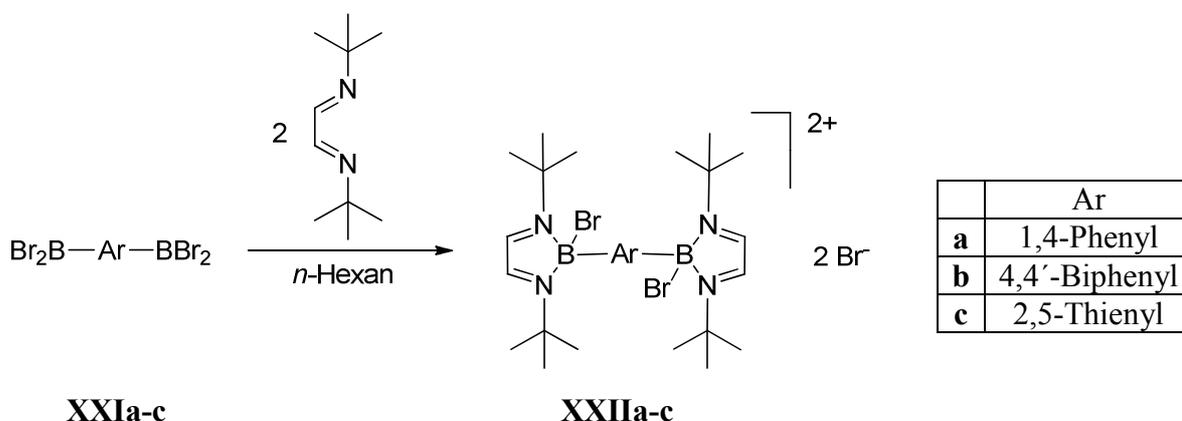


Da diese 2-Halogen-diazaborole über eine gute Abgangsgruppe verfügen, lassen sie sich besonders bequem mit Nucleophilen umsetzen. Reaktionen mit Cyanid, Cyanat und Thiocyanat führen zu den Pseudohalogen-diazaborolen vom Typ **XV**,<sup>8</sup> Hydride reagieren zu Hydro-diazaborolen **XVI**,<sup>9</sup> mit Alkoholaten und Thiolaten erhält man Alkoxy- und alkylthio-diazaborole **XVII**,<sup>10</sup> mit Aminen werden Amino-diazaborole **XVIII**<sup>11</sup> gebildet und mit Lithiumorganylen gelangt man zu Alkyl- bzw. Aryl-diazaborolen **XIX**.<sup>9</sup> Die Hydrolyse führt zum Diazaborolyloxan **XX**.<sup>12</sup>

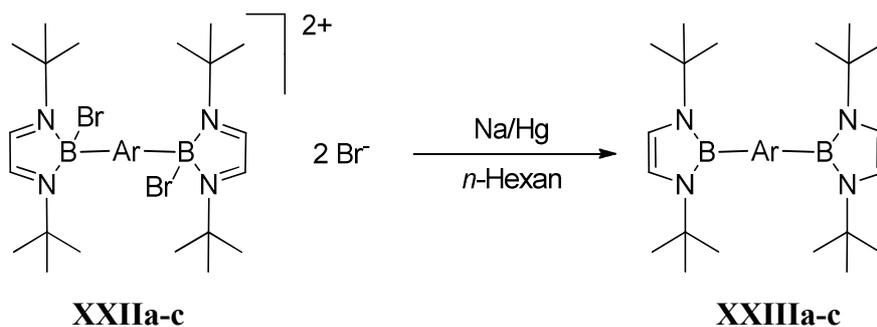
## 2. Theoretischer Hintergrund



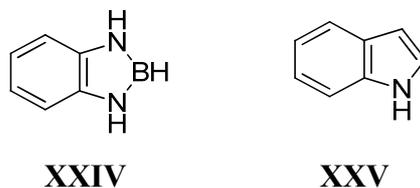
Neben diesen Verbindungen stellten WEBER *et al.* auch eine Reihe von Substanzen vor, bei denen mehrere Diazaboroleinheiten an einem  $\pi$ -System (z. B.: Benzol, Biphenyl, Thiophen) substituiert sind und die Lumineszenzeigenschaften aufweisen.<sup>13</sup> Durch die Cyclokondensation der Bis-dibromoboryl-Verbindungen **XXIa-c** mit der entsprechenden Menge Di-*tert*-butyldiazabutadien erhält man zunächst die entsprechenden Borolumsalze **XXIIa-c**, welche anschließend mit einem Überschuss Natriumamalgam zu den Diazaborolen **XXIIIa-c** reduziert werden.



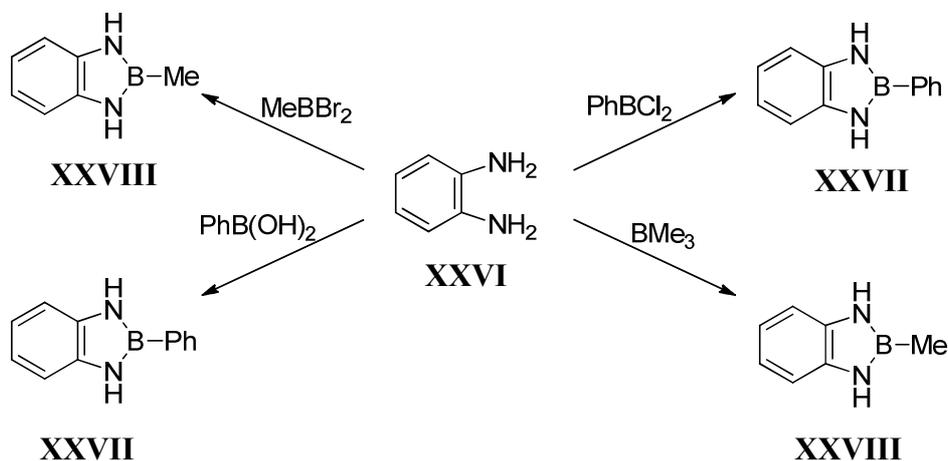
## 2. Theoretischer Hintergrund



Eine weitere besonders interessante Klasse stellen die 1,3,2-Benzodiazaborole **XXIV** dar. Diese verfügen über ein anneliertes  $\pi$ -System und sind dementsprechend isoelektronisch zum Indol **XXV**.

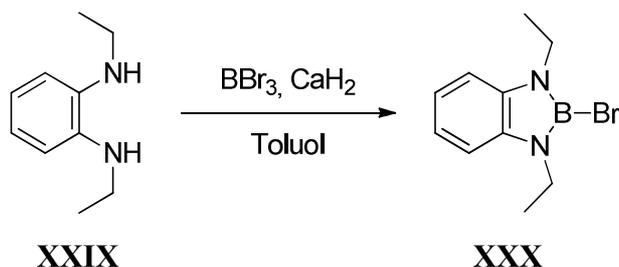


Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts wurden die ersten Synthesen von substituierten 1,3,2-Benzodiazaborolen vorgestellt. Diese und auch weitere Vertreter wurden durch Cyclokondensationen synthetisiert. Ausgehend von *ortho*-Phenylendiamin (**XXVI**) wurden durch die Behandlung mit Dichlorphenylboran,<sup>14</sup> Trimethylboran,<sup>15</sup> Phenylboronsäure<sup>16</sup> sowie Dibrommethylboran in Gegenwart von Natriumhydrid<sup>17</sup> die substituierten Benzodiazaborole **XXVII** und **XXVIII** erhalten.

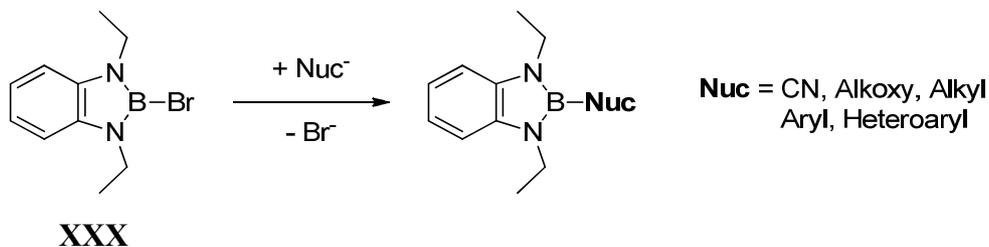


Eine deutlich bessere Ausgangsverbindung für die Synthese Benzodiazaborol-funktionalisierter  $\pi$ -Systeme stellt das von WEBER *et al.* im Jahre 2001 veröffentlichte 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol (**XXX**) dar. Dieses lässt sich in nur einem Schritt ausgehend von *N,N*-Diethyl-*ortho*-phenyldiamin **XXIX** mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid als Base gewinnen.<sup>10</sup>

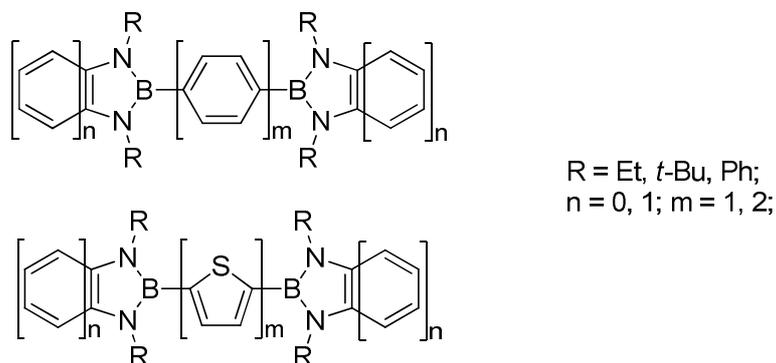
## 2. Theoretischer Hintergrund



Analog zu den 2-Halogen-diazaborolen **XIII** lässt sich Verbindung **XXX** mit einer Vielzahl von Nucleophilen umsetzen.<sup>18</sup>



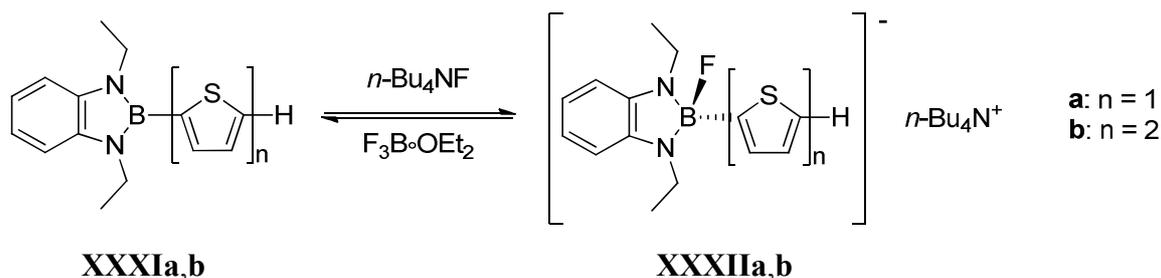
Der Fokus des Arbeitskreises Weber richtete sich besonders auf die Synthese diazaborolsubstituierter  $\pi$ -Systeme. Abbildung 2.1.1 zeigt eine Auswahl der vielfältigen Kombinations- und Struktur motive, die in den letzten Jahren synthetisiert und untersucht wurden.



**Abbildung 2.1.1:** Auswahl verschiedener mit Benzodiazaborolen funktionalisierte  $\pi$ -Systeme.

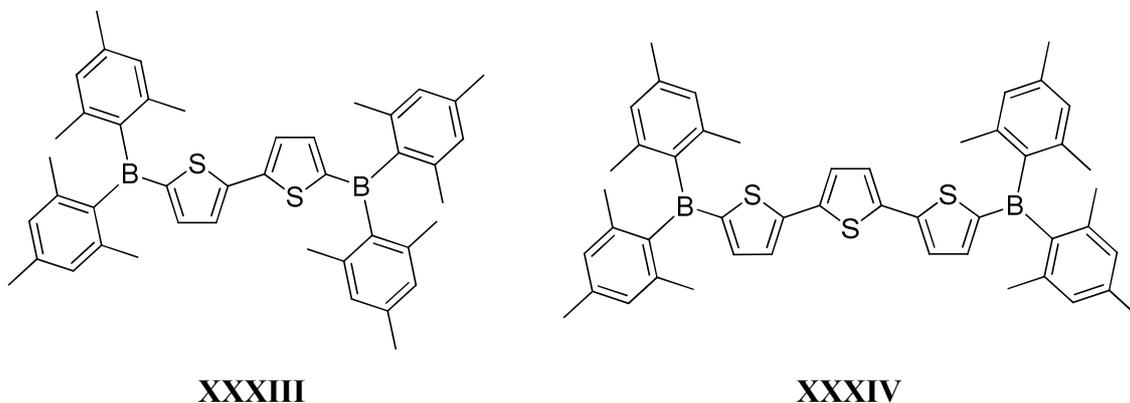
## 2.2 Eigenschaften ausgewählter Organoborverbindungen

Borane bilden über das freie  $p_z$ -Orbital des dreifach koordinierten Boratoms mit Lewis-Basen Addukte. Diese Eigenschaft macht solche Verbindungen zu einem geeigneten Baustein für Fluoridsensoren. Es konnte bereits gezeigt werden, dass auch die Benzodiazaborole **XXXIa-b** mit Fluoridionen die Addukte **XXXIIa-b** bilden, die in Gegenwart von Bortrifluoridetherat das Anion reversibel wieder abgeben.<sup>19</sup>



Neben der Adduktbildung ist das leere  $p_z$ -Orbital zur Konjugation mit organischen  $\pi$ -Systemen befähigt.

Beispielsweise wurden die durch Dimesitylborylgruppen funktionalisierten Oligothiophene **XXXIII** und **XXXIV** von SHIROTA *et al.* als elektronentransportierende Schicht in einer OLED eingebaut, die grünes Licht emittiert.<sup>20</sup>

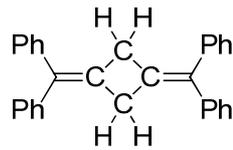


Neben ihren interessanten Eigenschaften als Materialien für den Elektronentransport eignen sie sich auch als emittierende Schicht in blauen OLEDs.

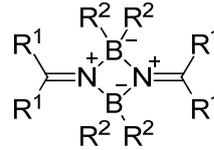
Chujo *et al.* konnten zeigen, dass Cyclodiborazane **XXXVI**, die isoelektronisch zu Cyclobutanen **XXXV** sind, NLO-Eigenschaften besitzen.<sup>21</sup>

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

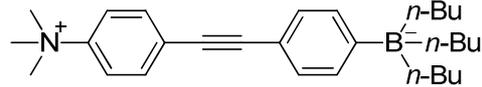


XXXV



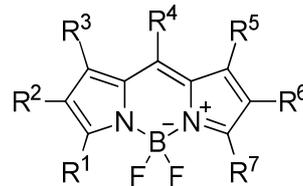
XXXVI

Zwitterionische Borate **XXXVII** haben aufgrund ihrer großen Dipolmomente eine höhere Transparenz und sehr viel höhere  $\mu\beta_0$ -Werte, was die Ausrichtung der Moleküle in Polymerfilmen begünstigt und damit die makroskopischen NLO-Eigenschaften verbessert.<sup>22</sup>



XXXVII

Ein besonders vielseitiger Verbindungstyp mit vierfach koordiniertem Bor sind die Bor-Dipyrrin-Verbindungen **XXXVIII**. Sie weisen, in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster, Absorptions- bzw. Emissionsbanden im sichtbaren Bereich auf.

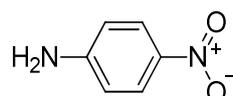


XXXVIII

### 2.3 Donor-Akzeptor-Systeme

In den letzten Jahren wurden Donor-Akzeptor-Systemen besondere Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>23</sup> Verbindungen, die sowohl Donor- als auch Akzeptorgruppen tragen, besitzen nichtlineare optische und elektrooptische Eigenschaften. Im Gegensatz zu bisher verwendeten anorganischen Festkörpern sind sie zumeist leichter und preiswerter herzustellen.

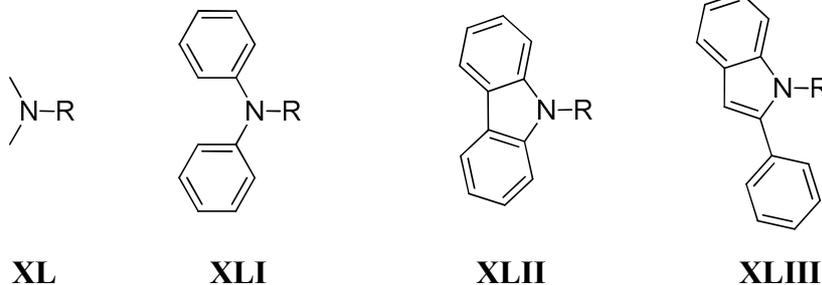
Das bekannteste und am häufigsten genannte Beispiel für eine organische Donor-Akzeptor-Verbindung ist das 4-Nitroanilin **XXIX**.



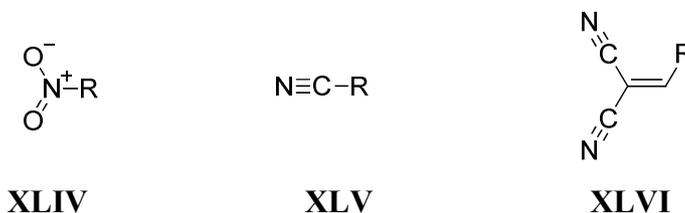
**XXIX**

Aufgrund der sehr großen Zahl unterschiedlicher Donor- und Akzeptorgruppen wird im Folgenden nur auf die gängigsten Systeme eingegangen.

Neben der Dimethylamino- (**XL**) ist die Methoxygruppe ein gängiger Donor, dem allerdings eine deutlich geringere Donorstärke zu eigen ist. Auch andere Aminogruppen wie zum Beispiel Diphenylamin (**XLI**), Carbazol (**XLII**) und 2-Phenylindol (**XLIII**) fungieren als effektive Donatoren.

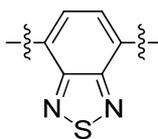


Als Akzeptorgruppen dienen neben der Nitrogruppe (**XLIV**) auch Cyano- (**XLV**) und 2,2-Dicyanovinylfunktionen (**XLVI**).

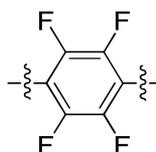


Aromatische Akzeptoreinheiten wie das Benzothiadiazol (**XLVII**) und perfluorierte Aromaten (**XLVIII**) eignen sich besonders als verbrückende Akzeptoreinheiten in oligomeren und polymeren Verbindungen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

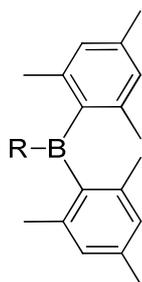


XLVII

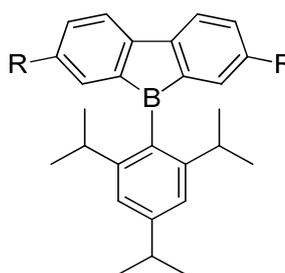


XLVIII

Eine besonders interessante Akzeptorfunktion ist die bereits erwähnte Dimesitylborylgruppe (XLIX), die aufgrund ihrer sterischen Abschirmung gegenüber Nucleophilen auffallend inert ist. Bei Verbindungen, die Borafluorengruppen tragen, erfolgt die Stabilisierung durch den 2,4,6-Triisopropylrest (L).<sup>24</sup>



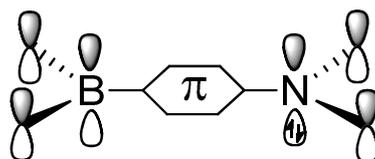
XLIX



L

### 2.4 Bor in Donor-Akzeptor-Systemen

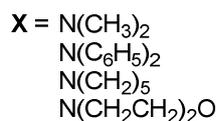
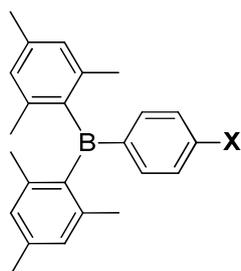
Die Kombination eines Substituenten mit einem dreifach koordinierten Boratom und einer geeigneten Donorfunktion (Abb. 2.4.1) liefert polare Verbindungen, die bei Anregung mit Licht im angeregten Zustand ein hohes Dipolmoment aufweisen.



**Abbildung 2.4.1:** Schematische Darstellung einer borhaltigen Donor-Akzeptor-Verbindung.

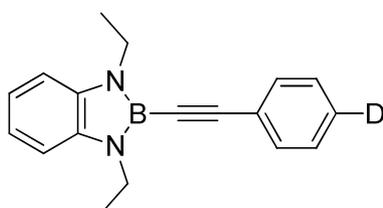
Da der „Charge Transfer“ von der Donorgruppe zum Akzeptor sehr interessante Eigenschaften mit sich bringt, wurde im Laufe der letzten Jahre eine Vielzahl von Verbindungen dieses Typs synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Die einfachsten Vertreter dieses Typs stellen die Verbindungen LI dar.

## 2. Theoretischer Hintergrund



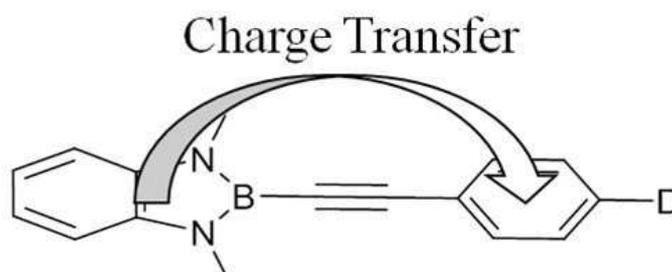
### LI

Neben diesen Systemen zeigen auch 1,3,2-diazaborolsubstituierte  $\pi$ -Systeme interessante optische und elektronische Eigenschaften,<sup>25</sup> die sie zu potentiellen Materialien für organische Leuchtdioden machen.<sup>26</sup> Im Jahre 2009 publizierten WEBER *et al.* die Synthese, die photophysikalischen Ergebnisse und die theoretischen Rechnungen zu  $\pi$ -konjugierten Bis- und Tris-1,3,2-benzodiazaborolen<sup>27</sup> sowie die von arylethynylsubstituierten 1,3,2-Benzodiazaborolen **LII-LVI**, die in *para*-Position Gruppen unterschiedlicher Donorstärke tragen.<sup>28</sup>



	<b>D =</b>
<b>LII</b>	H
<b>LIII</b>	CH <sub>3</sub>
<b>LIV</b>	OCH <sub>3</sub>
<b>LV</b>	SCH <sub>3</sub>
<b>LVI</b>	N(CH <sub>3</sub> )

Völlig unerwartet fungiert das Benzodiazaborol in diesen Verbindungen, obwohl es ein dreifach koordiniertes Boratom enthält, nicht als  $\pi$ -Elektronenakzeptor, sondern als  $\pi$ -Elektronendonator. Anhand von TD-DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass bei den Verbindungen **LII-LV** das HOMO auf dem Diazaborolteil und das LUMO auf dem  $\pi$ -System liegt. Bei der Anregung mit UV-Licht erfolgt in diesen Verbindungen nun ein „Charge Transfer“ ( $\pi(\text{Borol}) \rightarrow \pi^*(\text{Aryl})$ ) vom Diazaborol auf das  $\pi$ -System (Abb. 2.3).



**Abbildung 2.3:** „Charge Transfer“ vom Benzodiazaborol auf das  $\pi$ -System.

Eine Ausnahme in dieser Reihe ist die Verbindung **LVI**, da hier eine Konkurrenz zwischen dem Benzodiazaborol und der stark elektronenschiebenden Dimethylaminogruppe auftritt. Hier findet nun kein „Charge Transfer“ von Diazaborol zum  $\pi$ -System mehr statt, sondern ein Übergang innerhalb des  $\pi$ -Systems  $\pi(\text{Aryl}) \rightarrow \pi^*(\text{Aryl})$ .

### 2.5 Spektroskopische Grundlagen<sup>29</sup>

Lumineszenz ist die Emission von Licht aus einem elektronisch angeregten Zustand. Diese kann als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, jeweils nach Art des angeregten Zustands aus dem die Emission erfolgt, auftreten.

#### 2.5.1 Jablonski-Diagramm

Die Prozesse, die sich in der Zeit zwischen der Absorption eines Photons bis zur Rückkehr in den Grundzustand in einem Molekül abspielen, lassen sich am besten anhand eines Jablonski-Diagrammes darstellen (Abb. 2.5.1). Lösungsmiteleinflüsse und spezielle „Auslöschungsprozesse“ sind dabei nicht berücksichtigt.

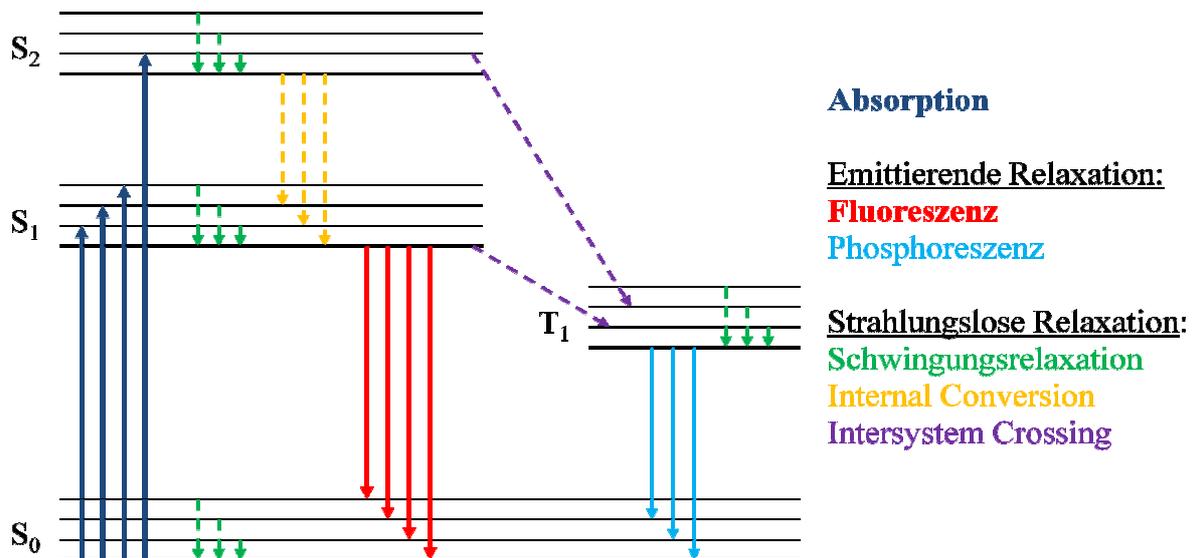
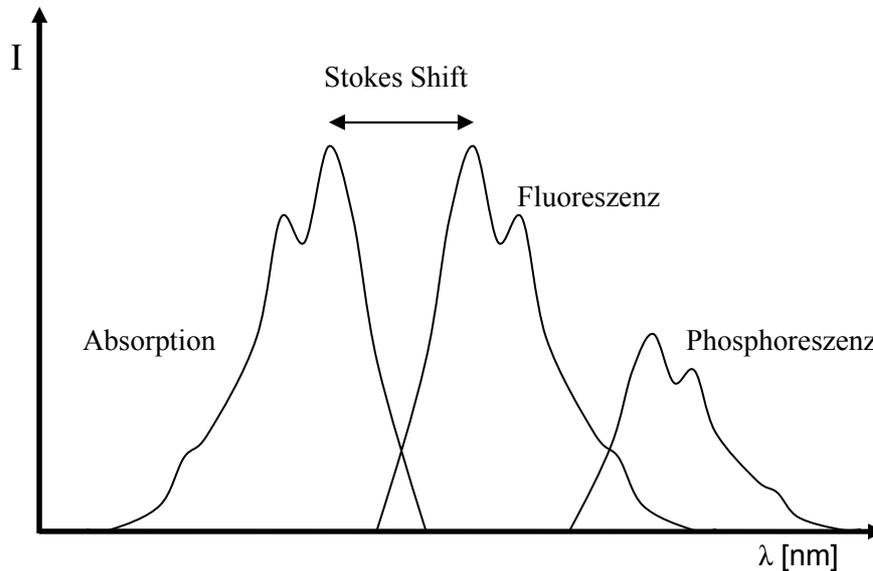


Abbildung 2.5.1: Jablonski-Diagramm.

Ein vereinfachtes Jablonski-Diagramm zeigt die elektronischen Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$ . Absorption und Emission erfolgen jeweils aus den Vibrationsgrundzuständen, da Raumtemperatur nicht ausreicht, um angeregte Vibrationszustände signifikant zu besetzen. Durch die Absorption eines Photons mit geeigneter Energie werden Elektronen angeregt und die verschiedenen Vibrationszustände von  $S_1$ ,  $S_2$  usw. besetzt. Über Schwingungsrelaxation und Internal Conversion (IC) erreicht das Molekül innerhalb von  $10^{-12}$  s den Vibrationsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$ . Da die Fluoreszenzlebenszeit etwa  $10^{-8}$  s beträgt, erfolgt die Fluoreszenz meist aus dem Vibrationsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes  $S_1$ . Die Rückkehr des

## 2. Theoretischer Hintergrund

Elektrons in verschiedene angeregte Vibrationszustände von  $S_0$  ist der Grund für eine Bandenstruktur im Emissionsspektrum. Durch die Schwingungsrelaxation vor und nach der Emission ist diese gegenüber der Absorption in der Regel bathochrom verschoben. Diese Rotverschiebung wird im Allgemeinen als Stokes Shift bezeichnet (Abb. 2.5.2).



**Abbildung 2.5.2:** Die aus dem Franck-Condon-Prinzip resultierenden Spektren der Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Die Übergänge zwischen den einzelnen elektronischen Zuständen erfolgen innerhalb von  $10^{-15}$  s. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ist diese Zeitspanne für eine Verschiebung der Atomkerne zu kurz. Dies hat zur Folge, dass die Emissionsspektren im Idealfall ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums darstellen (Abb. 2.5).

Phosphoreszenz ist die Emission von Licht aus einem angeregten Triplettzustand. Der Triplettzustand wird durch Intersystem Crossing (ISC) ausgehend vom angeregten Singulettzustand ( $S_1$ ) besetzt. Hierbei erfolgt die Spinumkehr des Elektrons. Der Übergang in den elektronischen Grundzustand ist spinverboten, was zur Folge hat, dass die Phosphoreszenzlebensdauer Millisekunden, bis hin zu Sekunden betragen kann.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

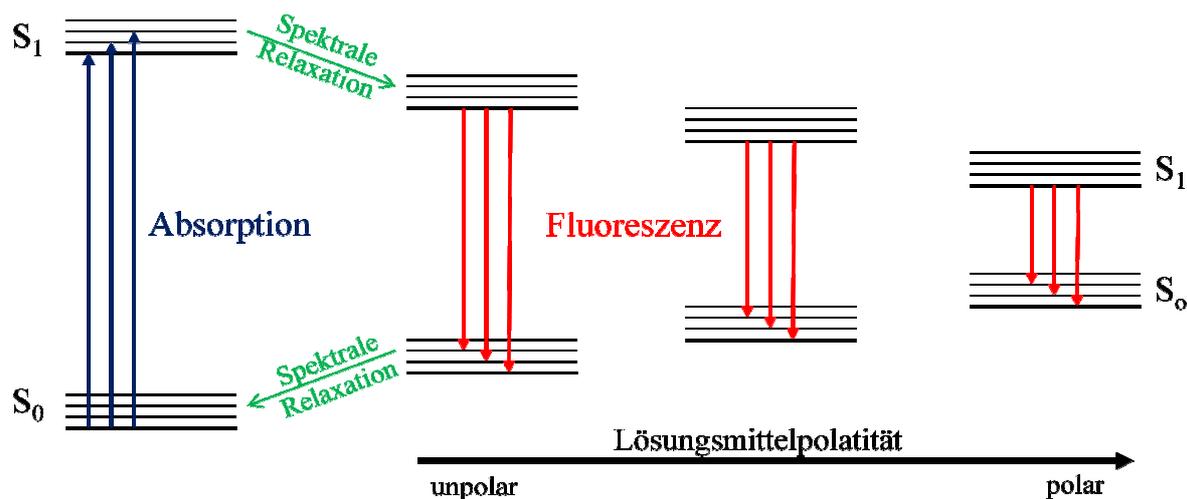
### 2.5.2 Prozesse, die den Stokes Shift eines Moleküls beeinflussen

Der Stokes Shift eines Moleküls wird durch eine Vielzahl von dynamischen Prozessen beeinflusst, die sich nach der Absorption von Licht abspielen. Folgende Prozesse können zur Vergrößerung des Stokes Shift beitragen:

- Lösungsmittelpolarität und –viskosität
- Geschwindigkeit der Lösungsmittelrelaxation
- Konformationsänderungen (z. B. Rotation)
- Interner „Charge Transfer“
- Protonentransfer (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen)
- Intermolekulare Wechselwirkungen (Excimer- und Exiplexbildung)
- Anregung in einen höheren elektronischen Zustand als  $S_1$

Einer der wichtigsten Effekte, besonders im Bezug auf Donor-Akzeptor-Verbindungen, ist die Solvatochromie, da sich diese im Vergleich zu den oben genannten Prozessen relativ leicht steuern und beeinflussen lässt. In den meisten Fällen ist das Dipolmoment im angeregten Zustand ( $\mu_A$ ) eines Moleküls größer als das Dipolmoment des Grundzustandes ( $\mu_G$ ). Die umgebenden Lösungsmittelmoleküle richten sich nach der Absorption aufgrund der Änderung des Dipolmoments im Molekül neu aus und stabilisieren somit den angeregten Zustand, was wiederum zu einer energetischen Absenkung von  $S_1$  führt. Die Stärke dieser Stabilisierung ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto stärker wird der angeregte Zustand energetisch abgesenkt. Durch die veränderte Orientierung der Lösungsmittelmoleküle im Vergleich zum Ausgangszustand ist auch der elektronische Grundzustand in seiner energetischen Lage verändert. Da die Fluoreszenz viel schneller ist als die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle wird der Grundzustand energetisch angehoben. Diese beiden Effekte bewirken zusammen die Solvatochromie (Abb. 2.5.3).

## 2. Theoretischer Hintergrund



**Abbildung 2.5.3:** Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Lage von  $S_0$  und  $S_1$ .

Zur Beurteilung der Polarität eines Moleküls im angeregten Zustand empfiehlt sich die Betrachtung der solvatochromen Verschiebung. Diese erhält man aus der Differenz des Stokes Shift in einem polaren zum Stokes Shift in einem unpolaren Lösungsmittel. Er ist umso größer, je größer die Differenz des Dipolmoments im angeregten Zustand ( $\mu_A$ ) zum Dipolmoment im Grundzustand ( $\mu_G$ ) ist.

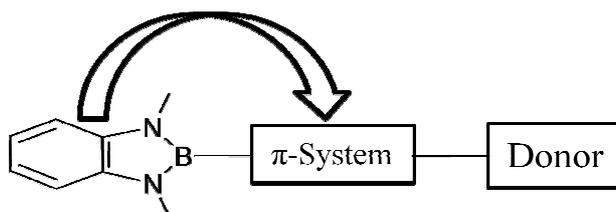
### 2.5.3 Berechnung des Stokes Shift

Im Allgemeinen wird der Stokes Shift in der Literatur und auch in den Lehrbüchern aus der Differenz des Absorptionsmaximums (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und des Emissionsmaximums (in  $\text{cm}^{-1}$ ) berechnet, wobei die Umrechnung von nm in  $\text{cm}^{-1}$  durch die Berechnung des Kehrwerts und anschließender Multiplikation mit  $10^7$  erfolgt (Bsp.  $450 \text{ nm} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ ). Physikalisch streng genommen ist dieses für die Interpretation von UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren falsch, da der Stokes Shift als Differenz von Anregungsmaximum (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Emissionsmaximum (in  $\text{cm}^{-1}$ ) definiert ist. Da im Rahmen dieser Arbeit die physikalisch korrekten Be- und Umrechnungen verwendet werden, kann es zu leichten Abweichungen zu bereits publizierten Werten einiger Verbindungen kommen, da dort die gängigen Berechnungsmethoden verwendet wurden.

Mit Ausnahme einiger Einzelfälle weichen die berechneten Absorptions- und Emissionsmaxima durch die unterschiedlichen Berechnungsmethoden um weniger als 10% voneinander ab. Daher hat die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Berechnungsmethode nur einen kleinen Einfluss auf den Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen und keinen auf hier diskutierte Tendenzen.

### 3. Aufgabenstellung

Bei den Untersuchungen zu  $\pi$ -konjugierten Bis- und Tris-benzodiazaborolen, sowie von arylethynsubstituierten Benzodiazaborolen zeigte sich, dass die Benzodiazaborolgruppe überraschender Weise als  $\pi$ -Elektronen Donor agiert und in der Lage, ist bei Anregung mit Licht Elektronendichte zu übertragen. Dieses gelingt sogar bei  $\pi$ -Systemen, die schwache Donorgruppen tragen.<sup>27, 28</sup>



Auf der Basis dieser Ergebnisse sollen zunächst Verbindungen synthetisiert werden, in denen die Benzodiazaboroleinheit über ein  $\pi$ -System mit einer Akzeptorgruppe und verschiedenen Donoreinheiten verbunden ist. Die Untersuchungen dieser Systeme sollen die Erkenntnisse über die Eigenschaften des Benzodiazaborolsubstituenten erweitern.

Die Synthese von linearen Donor-Akzeptor Systemen soll einen Einblick in die Eigenschaften und Einflüsse geben, die ein Benzodiazaborolsubstituent mit sich bringt, wobei der Vergleich dieses Substituenten mit anderen Donorgruppen eine Einordnung der Donorstärke ermöglicht. Für diese Einordnung der Donoreigenschaften sollen die photophysikalischen Ergebnisse der synthetisierten Verbindungen wichtige Informationen liefern.

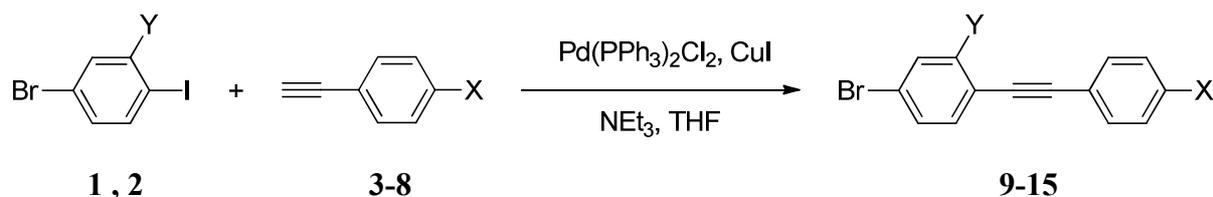
Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von Verbindungen, die statt einer Benzodiazaboroleinheit analoge Heterocyclen tragen. Die Untersuchung dieser Verbindungen soll Rückschlüsse auf die Einzigartigkeit des Benzodiazaborolsubstituenten liefern.

Neben der Verwendung der Benzodiazaboroleinheit in Donor-Akzeptor Systemen soll in dieser Arbeit auch die Möglichkeit betrachtet werden, diese in der Hauptkette von Oligomeren bzw. Polymeren zu verwenden. Hierzu sollen geeignete Verbindungen und Vorstufen synthetisiert werden.

## 4.1 Benzodiazaborol-funktionalisierte Diphenylacetylene

### 4.1.1 Synthese der Vorstufen für 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierte Diphenylacetylene

Die Synthese der bromsubstituierten Diphenylacetylene **9-15** erfolgt, mit geringfügigen Änderungen, analog zu literaturbekannten Vorschriften durch Sonogashira-Kupplungen.<sup>30</sup>



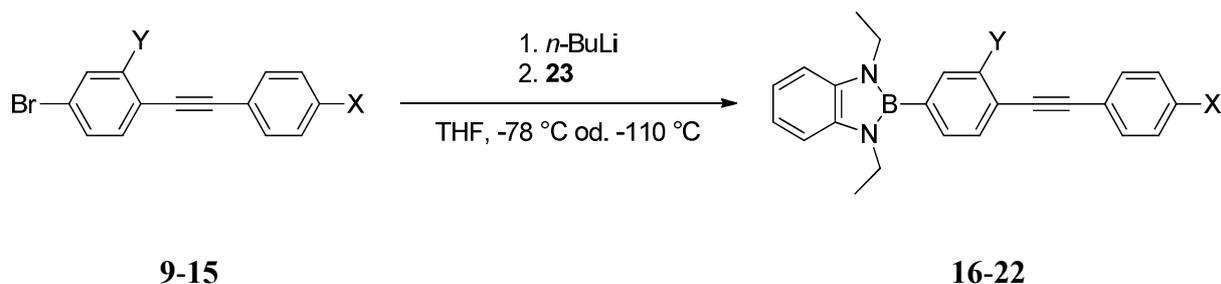
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Y =	H	CN							H	H	CN	CN	CN	CN	CN
X =			H	Br	OMe	SMe	NMe <sub>2</sub>	CN	H	Br	H	OMe	SMe	NMe <sub>2</sub>	CN

Dabei gelingt die Synthese der Verbindungen **9-15** ohne Ausbeuteverluste schon bei Verwendung von lediglich einem Fünftel der in der Literatur angegebenen Katalysatormenge. Bei der Durchführung größerer Ansätze werden die Rohprodukte durch Filtrieren über Kieselgel, mit Toluol als Eluent und anschließendem Umkristallisieren aus Toluol, THF oder Chloroform analysenrein erhalten.

### 4.1.2 Synthese der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene **16-22**

Durch den, bei tiefen Temperaturen, in THF durchgeführten Halogen-Metall-Austausch an **9-15** mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium erhält man intermediär die Carbanionen dieser Verbindungen. Diese reagieren mit einer stöchiometrischen Menge 2-Bromo-1,3,2-benzodiazaborol (**23**) zu den Verbindungen **16-22**. Die Synthesen, Strukturdaten und photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen **16**, **17** und **19** wurden teilweise von V. Werner im Rahmen ihrer Dissertation beschrieben.<sup>31</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
<b>Y =</b>	H	H	CN	CN	CN	CN	CN	H	H	CN	CN	CN	CN	CN
<b>X =</b>	H	Br	H	OMe	SMe	NMe <sub>2</sub>	CN	H	BDB	H	OMe	SMe	NMe <sub>2</sub>	CN

Diese Produkte lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Syntheseprotokolle in zwei Gruppen einteilen. Für den erfolgreichen Halogen-Metall-Austausch an den Verbindungen **9** und **10** mit *n*-Butyllithium ist die Kühlung der Reaktionslösung auf -78 °C ausreichend. Die anschließende Umsetzung mit **23** führt zu den Verbindungen **16** und **17**, die nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mittels Kurzwegdestillation (10<sup>-6</sup> bar, 300 °C) von einem Großteil der Verunreinigungen und den entstandenen Salzen befreit werden. Durch Umkristallisieren aus Alkan-Dichlormethan-Mischungen werden die Produkte als farblose Feststoffe erhalten.

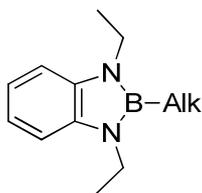
Bei den Verbindungen **18-22** ist aufgrund der *meta*-ständigen Cyanogruppe eine veränderte Versuchsdurchführung erforderlich. Um die optimalen Reaktionsbedingungen für den Halogen-Metall-Austausch an diesen Verbindungen zu finden, wird Verbindung **11** unter verschiedenen Bedingungen, nach der Zugabe von *n*-Butyllithium, mit **23** umgesetzt. Hierbei wird der Einfluss des Lösungsmittels (Diethylether, THF), des Lithiumorganyls (*n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium) und der Reaktionstemperatur (-78 °C, -110 °C) untersucht. Anhand der Signale in den <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen kann das Verhältnis der potentiellen Reaktionsprodukte abgeschätzt werden. Ein <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal bei δ = 22 ppm zeigt nicht umgesetztes Edukt **23** an. Findet bei der Reaktion kein Halogen-Metall-Austausch statt und das Lithiumorganyl reagiert nicht mit der Cyanogruppe, erhält man die alkylsubstituierten Benzodiazaborole **24** (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR δ = 30 ppm). Durch die Reaktion des Lithiumorganyl mit der Cyanogruppe und anschließende Reaktion des so gebildeten Amids mit **23** erhält man ein <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal bei δ = 25 ppm, was die Bildung von Verbindungen des Typ **25** anzeigt. Das Zielprodukt **18** zeigt eine Resonanz bei δ = 28 ppm.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



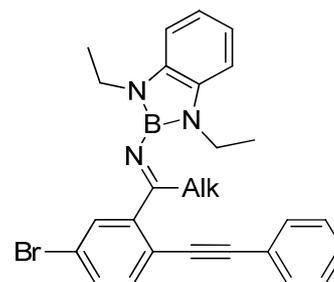
$\delta = 22$  ppm

**23**



$\delta = 30$  ppm

**24**



$\delta = 25$  ppm

**25**

Die jeweiligen Hauptprodukte, die bei diesen Synthesen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhalten werden, sind in Tabelle 4.1.1 dargestellt.

	Diethylether		THF	
	-78 °C	-110 °C	-78 °C	-110 °C
<i>n</i> -Butyllithium	<b>25</b>	<b>24</b>	<b>18, 25</b>	<b>18</b>
<i>tert</i> -Butyllithium	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>18, 25</b>

**Tabelle 4.1.1:** Hauptprodukte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

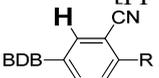
Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass der Halogen-Metall-Austausch an **11** in Diethylether unter den getesteten Bedingungen nicht stattfindet. Das sterisch deutlich anspruchsvollere *tert*-Butyllithium reagiert aufgrund seiner höheren Reaktivität schneller mit der Cyanogruppe als *n*-Butyllithium. Die Versuche zeigen ebenfalls, dass die Verringerung der Temperatur von -78 °C auf -110 °C zwingend erforderlich ist, um die Reaktion des *n*-Butyllithiums mit der Cyanogruppe auf ein Minimum zu reduzieren. Diese Reaktionsbedingungen wurden dann für die Synthese der Verbindungen **19-22** übernommen.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im Fall von Verbindung **18** kann das Produkt durch Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan vom Lithiumbromid abgetrennt werden. Die Verbindungen **19-22** sind in *n*-Hexan nur schlecht löslich, weshalb der Rückstand mittels einer Extraktionsfritte so lange mit *n*-Hexan extrahiert, bis der Feststoff bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Lumineszenz mehr zeigt. Während der Extraktion fallen die Produkte in Form farbloser Feststoffe aus.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1.3 NMR-Daten der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene 16-22

Die Verbindungen **16-22** lassen sich anhand ihrer  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen in zwei Gruppen unterteilen (Tab. 4.1.2).

	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta$ [ppm]	28.6 CDCl <sub>3</sub>	28.5 CDCl <sub>3</sub>	27.6 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	27.4 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	27.5 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	27.6 CDCl <sub>3</sub>	27.4 CDCl <sub>3</sub>
$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ [ppm] 			7.46 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.49 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.48 C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	7.84 CDCl <sub>3</sub>	7.89 CDCl <sub>3</sub>

**Tabelle 4.1.2:** Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **16-22**.

Die Resonanzen der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für die Verbindungen **16** und **17** liegen bei  $\delta = 28.6$  bzw.  $28.5$  ppm. Dies steht im Einklang mit anderen 2-Aryl-1,3,2-benzodiazaborolen, die Resonanzen bei  $\delta = 28.5$ - $29.3$  ppm aufweisen.<sup>27</sup> Durch die Einführung einer Cyanogruppe in *meta*-Stellung zum Benzodiazaborol erfährt das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal der Verbindungen **18-22** eine Hochfeldverschiebung um etwa 1 ppm. Sowohl das Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), als auch die funktionelle Gruppe X (X = H, OMe, SMe, NMe<sub>2</sub>, CN) zeigen keinen Einfluss auf die Lage des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung des Protons in *ortho*-Position zum Benzodiazaborol und der Cyanogruppe, zeigt keine Abhängigkeit zur funktionellen Gruppe X (X = H, OMe, SMe, NMe<sub>2</sub>, CN).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1.4 Röntgenstrukturanalysen der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene 16, 17 und 19-22

Abbildung 4.1.1 zeigt die Strukturen der Verbindungen **16**, **17** und **19-22** im Kristall. Eine Auswahl ihrer Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tabellen 4.1.3 bzw. 4.1.4 wieder gegeben.

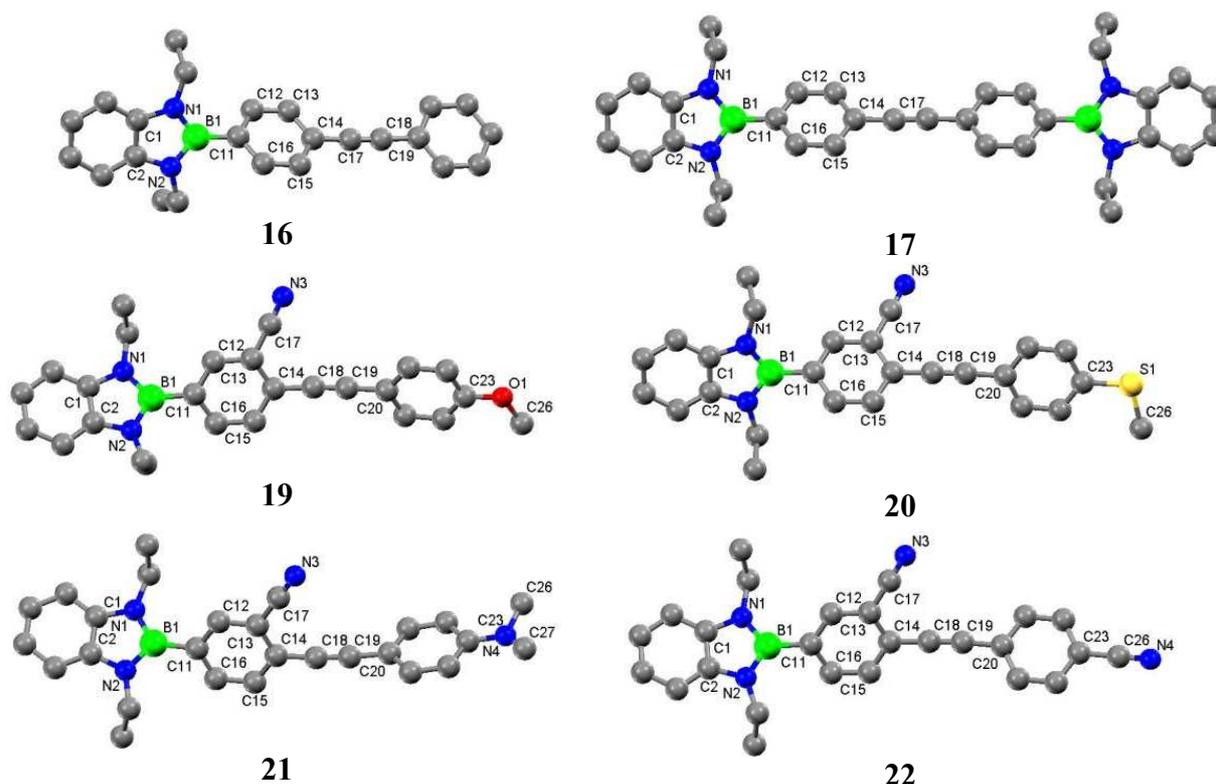


Abbildung 4.1.1: Strukturen der Verbindungen **16**, **17** und **19-22** in Kristall.

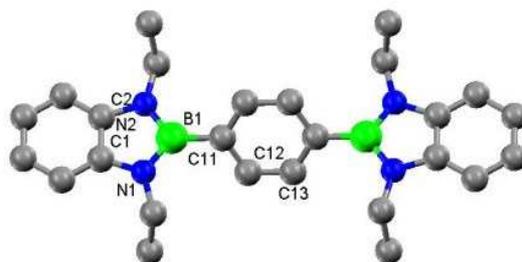
	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
B-C-Bindungslänge (Å) B(1)–C(11)	1.566(2)	1.564(2)	1.563(1)	1.568(1)	1.568(1)	1.565(1)
C-C-Bindungslänge (Å)						
C(11)–C(12)	1.403(2)	1.407(2)	1.403(1)	1.402(1)	1.402(2)	1.403(2)
C(12)–C(13)	1.384(2)	1.386(2)	1.396(1)	1.397(1)	1.394(2)	1.390(2)
C(13)–C(14)	1.400(2)	1.397(2)	1.410(1)	1.414(1)	1.422(2)	1.413(2)
C(14)–C(15)	1.401(2)	1.402(2)	1.405(1)	1.399(1)	1.398(2)	1.394(2)
C(15)–C(16)	1.384(2)	1.390(2)	1.385(1)	1.394(1)	1.387(2)	1.387(2)
C(11)–C(16)	1.404(2)	1.405(2)	1.406(1)	1.406(1)	1.405(2)	1.402(2)
C(14)–C≡C	1.435(2)	1.437(2)	1.433(1)	1.434(2)	1.433(1)	1.432(1)
–C≡C–	1.202(2)	1.202(3)	1.203(1)	1.204(2)	1.205(1)	1.201(1)
C≡C–C	1.436(2)		1.435(1)	1.436(2)	1.435(1)	1.438(1)

Tabelle 4.1.3: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **16**, **17** und **19-22**.

Innerhalb der Einheitszelle der Verbindung **16** befinden sich zwei unabhängige Moleküle, deren Bindungslängen sich im Rahmen der dreifachen Standardabweichung nicht

## 4. Ergebnisse und Diskussion

unterscheiden. Verbindung **17** besitzt in der Mitte der Bindung C(17)–C(17A) ein Inversionszentrum. Die B-N-, C-N- und C-C-Bindungslängen innerhalb der 1,3,2-Benzodiazaboroleinheit (im Mittel 1.43, 1.40, 1.41 Å) dieser Verbindungen sind mit denen anderer Benzodiazaborole praktisch identisch.<sup>27,28</sup> In allen Verbindungen liegt der B(1)–C(11) Abstand im Durchschnitt bei 1.566 Å. Bei den Verbindungen **16** und **17** ist auffällig, dass der zentrale Phenylring zwei C-C-Bindungen (C(12)–C(13) und C(15)–C(16)) enthält, die etwas kürzer sind als die übrigen C-C-Abstände der Phenyleinheit. Dieses deutet auf einen Anteil eines chinoiden Charakters hin. Eine ähnliche Beobachtung zeigt sich ebenfalls bei Verbindung **26** (C(11)–C(12) 1.404 Å, C(12)–C(13) 1.387 Å, C(11)–C(13A) 1.406 Å).



**26**

Bei den Verbindungen, die eine Cyanogruppe tragen (**19-22**), ist ein solches Phänomen nicht zu beobachten, was erneut den Einfluss der Cyanogruppe auf den Aromaten unterstreicht. Die Arylringe sind über eine lineare C-C-Dreifachbindung miteinander verbunden, die durchschnittlich eine Länge von 1.20 Å aufweist. Sowohl die Orientierung der aromatischen  $\pi$ -Systeme zueinander, als auch ihre Orientierung zum Benzodiazaborol sind wichtig, da durch eine koplanare Anordnung eine bessere  $\pi$ -Konjugation zwischen den  $\pi$ -Orbitalen des Benzodiazaborols und des Diphenylacetylen-Bausteins gegeben ist (Tab. 4.1.4).

	C-C-C-Bindungswinkel (°)	Torsionswinkel (°)	
		N-B-C-C	C=C-C≡C-C=C
<b>16</b>	C(14)–C(17)–C(18) 177.3 (1) C(17)–C(18)–C(19) 178.1 (1)	56.7, 39.3	11.1
<b>17</b>	C(14)–C(17)–C(17A) 178.2(2)	45.9	0.0
<b>19</b>	C(14)–C(18)–C(19) 176.1(1) C(18)–C(19)–C(20) 177.9(1)	41.0	25.3
<b>20</b>	C(14)–C(18)–C(19) 178.5(1) C(18)–C(19)–C(20) 177.8(1)	49.3	50.5
<b>21</b>	C(14)–C(18)–C(19) 175.3(1) C(18)–C(19)–C(20) 176.5(1)	47.9	78.3
<b>22</b>	C(14)–C(18)–C(19) 177.6(1) C(18)–C(19)–C(20) 174.9(1)	44.7	46.6

**Tabelle 4.1.4:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen **16**, **17** und **19-22**.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Torsionswinkel N–B–C–C liegen in diesen Verbindungen zwischen 39.3° und 56.7°, wobei diese Extremwerte für die beiden Konformere der Verbindung **16** gefunden werden.

Die Werte der übrigen Verbindungen liegen im Mittel bei 45.8°, was mit dem Torsionswinkel der Verbindung **26** (49.8°) gut im Einklang steht. Auffällig ist bei den Verbindungen **19-21** auch, dass mit der Zunahme der Donorstärke auch die Abwinkelung der C-C-Dreifachbindung zunimmt.

Die centrosymmetrische Verbindung **17** besitzt eine planare Diphenylacetyleneinheit. Im Gegensatz hierzu sind die Phenylringe der bei beiden Konformere von Verbindung **16** um 11.1° bzw. 78.7° verdreht. In den Verbindungen **19-22** variieren die Torsionswinkel zwischen 25.4° und 78.4°, was mit einer geringen Rotationsbarriere um die C-C-Dreifachbindung im Einklang steht. Eine analoge Beobachtung zeigt sich auch bei den Verbindungen **LII-LVI**.

Für einige der Verbindungen wurden Geometrieoptimierungen mittels DFT-Rechnungen auf dem Niveau der B3LYP/6-311G(d,p) Theorie durchgeführt. Eine Auswahl dieser Werte zeigt Tabelle 4.1.5.

	B-C-Bindungslänge (Å) B(1)–C(11)	Torsionswinkel (°)	
		N–B–C–C	C=C–C≡C–C=C
<b>16</b>	1.565	49.7	0.0
<b>19</b>	1.568	51.9	19.4
<b>21</b>	1.565	50.0	0.9
<b>22</b>	1.568	49.8	0.3

**Tabelle 4.1.5:** Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **16**, **19**, **21** und **22**.

Die experimentellen und die berechneten Bindungslängen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Ein deutlicher Unterschied in den Ergebnissen zeigt sich jedoch in der Orientierung der Aromaten, was auf Packungseffekte im Kristall zurück geführt werden kann.

### 4.1.5 Photophysikalische Eigenschaften der 1,3,2-Benzodiazaborol-funktionalisierten Diphenylacetylene 16-22

Die UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **16-22** wurden in sechs Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität (Cyclohexan, Toluol, Chloroform, THF, Dichlormethan und Acetonitril) aufgenommen. Eine Auswahl der daraus erhaltenen Daten ist in Tabelle 4.1.6 wiedergegeben (Werte, die in der Tabelle nicht aufgeführt sind, konnten aufgrund von Zersetzung unter UV-Bestrahlung nicht bestimmt werden).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>16</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	303	24300	380	6600	0.83
	Tol	306	31000	403	8000	0.71
	CHCl <sub>3</sub>	305	35300	421	9200	0.46
	THF	305	36400	437	9300	0.42
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	305	40900	438	9400	0.72
	CH <sub>3</sub> CN	303	15100	462	11500	0.40
<b>17</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	314	8500	386	6000	1.00
	Tol	317	21200	406	7000	0.90
	CHCl <sub>3</sub>	314	33600	426	8400	0.40
	THF	314	33800	431	8700	0.37
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	317	35200	444	9100	0.69
	CH <sub>3</sub> CN	314	4500	471	10700	0.34
<b>18</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	324	27500	407	6000	0.63
	Tol	326	25700	441	7400	
	CHCl <sub>3</sub>	327	25800	464	9300	
	THF	323	32800	480	10800	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	327	28200	487	10100	0.40
	CH <sub>3</sub> CN	323	31900	530	12300	
<b>19</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	339	13700	403	4600	1.00
	Tol	343	30500	433	6200	0.74
	CHCl <sub>3</sub>	340	23800	455	7400	0.69
	THF	338	31500	465	8100	0.05
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	340	29300	477	8600	0.60
	CH <sub>3</sub> CN	336	30500	510	10500	0.04
<b>20</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	349	35900	408	4100	0.77
	Tol	351	28600	439	5600	0.77
	CHCl <sub>3</sub>	349	33300	462	6800	0.55
	THF	346	29700	469	7700	0.02
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	348	39600	486	8200	0.55
	CH <sub>3</sub> CN	341	19100	528	10400	0.02
<b>21</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	380	32400	403	1700	1.00
	Tol	382	35800	441	3400	0.94
	CHCl <sub>3</sub>	382	27200	459	4100	0.55
	THF	378	40200	478	5400	0.55
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	380	33900	476	5100	0.63
	CH <sub>3</sub> CN	376	35100	522	7400	0.06
<b>22</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	300	31200	426	8600	0.60
	Tol	301	24000	470	10200	0.49
	CHCl <sub>3</sub>	301	33900	497	11700	0.34
	THF	300	33900	525	12200	0.16
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	302	34000	530	12900	0.13
	CH <sub>3</sub> CN	298	15100			

Tabelle 4.1.6: Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen 16-22.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

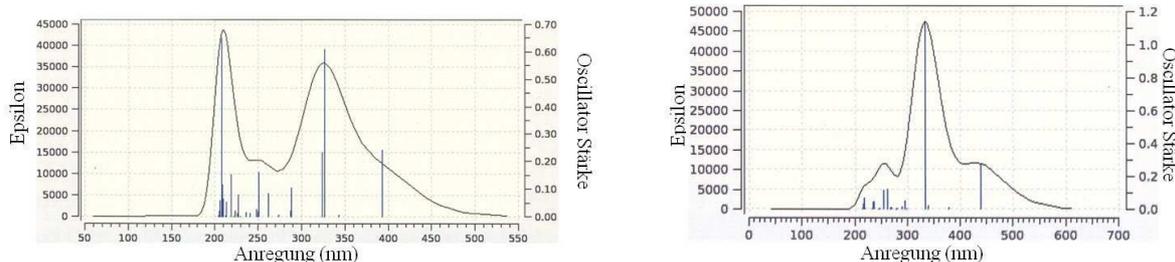
Alle Verbindungen zeigen intensive Absorptionsbanden in einem Bereich von 300 bis 382 nm mit Extinktionskoeffizienten bis zu  $40000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Lage der Absorptionsmaxima der einzelnen Verbindungen zeigt keine Abhängigkeit zur Lösungsmittelpolarität, was für ein geringes Dipolmoment im Grundzustand spricht. Die Verbindungen **18-20** zeigen in Cyclohexan recht ähnliche Absorptionsmaxima im Bereich von  $\lambda = 324\text{-}349 \text{ nm}$ .

Eine deutliche Verschiebung im Absorptionsmaximum ( $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) ist durch die Einführung der Dimethylamino-Gruppe in **21** zu beobachten, was eine Veränderung in den Elektronenübergängen nahe legt. In Tabelle 4.1.7 sind die berechneten und die experimentell bestimmten Absorptionsmaxima der Verbindungen **16-19** und **21-22** aufgelistet.

	Ber. $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Ber. Oscillatorstärke (f)	Exp. $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ Ber.-Exp. (nm)
<b>16</b>	307	0.92	303	+4
<b>17</b>	310	1.09	314	-4
<b>18</b>	327	0.55	324	+3
<b>19</b>	360	0.54	339	+21
<b>21</b>	390	1.10	380	+10
<b>22</b>	332	1.14	300	+32

**Tabelle 4.1.7:** Berechnete und gemessene Absorptionsmaxima der Verbindungen **16-19** und **21-22**.

Für die Verbindungen **16-18** stimmen die berechneten Werte mit den experimentellen Daten gut überein ( $\Delta\lambda_{\text{max Ber.-Exp}} = \pm 4 \text{ nm}$ ). Bei den Verbindungen, die mehr funktionellen Gruppen tragen (**19, 21, 22**) ist die Abweichung deutlich größer und beträgt bis zu  $\Delta\lambda_{\text{max Ber.-Exp}} = +32 \text{ nm}$  für Verbindung **22**. Abbildung 4.1.2 zeigt exemplarisch die berechneten Absorptionsspektren der Verbindungen mit der geringsten Abweichung (**18**) und der Verbindung mit der größten Abweichung (**22**).



**Abbildung 4.1.2:** Berechnete Absorptionsspektren der Verbindungen **18** und **22**.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den berechneten Oscillatorstärken und den gemessenen Extinktionskoeffizienten ist nicht zu erkennen.

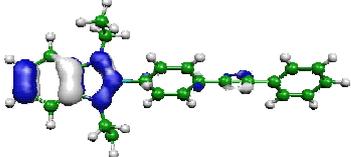
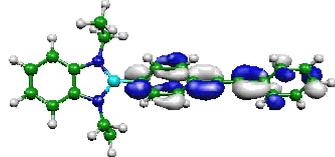
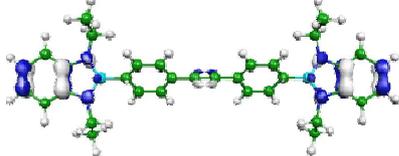
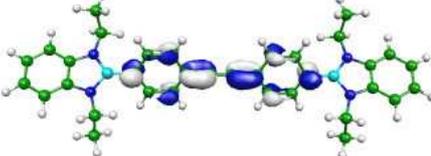
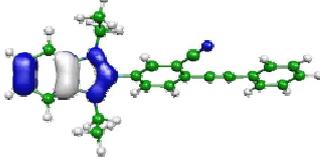
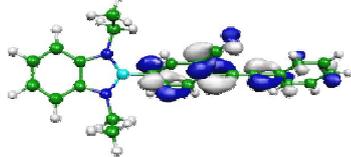
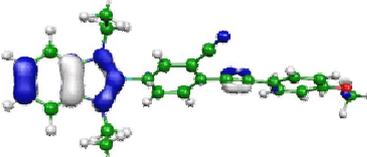
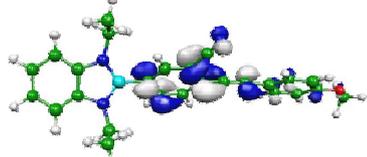
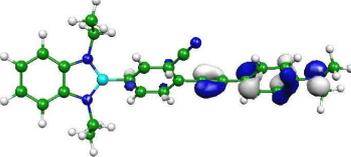
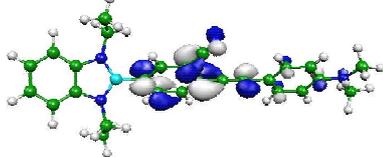
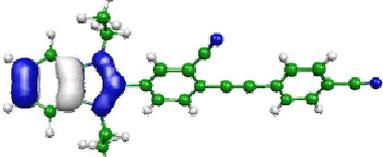
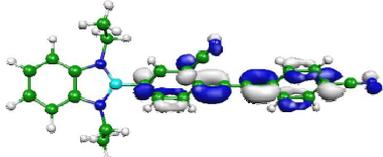
Alle hier aufgeführten Verbindungen zeigen eine intensive Emission im UV- bis blauen Bereich des Spektrums. Das Emissionsmaximum von **16** ( $\lambda = 380 \text{ nm}$ , *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) ist im Vergleich zu dem von BDB-C≡C-Ph (**LII**) ( $\lambda = 361 \text{ nm}$ , *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) bathochrom verschoben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Diese steht im Einklang mit der Verlängerung des  $\pi$ -Systems um eine Phenylengruppe und die damit verbundene Energieabsenkung bei der Planarisierung des Moleküls im angeregten Zustand. Die Einführung einer zweiten Benzodiazaboroleinheit (**17**) hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Absorptions- bzw. Emissionsmaxima. Im Gegensatz hierzu führt die zusätzliche Cyanogruppe in **18-20** zu einer weiteren Rotverschiebung der Emissionsmaxima ( $\lambda = 403-408$  nm, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Offensichtlich ist aber auch, dass es keinen signifikanten Einfluss des *para*-Substituenten (H, OMe oder SMe) an der Phenylacetyleneinheit auf die Lage des Emissionsmaximums gibt. Dieser Effekt lässt sich anhand der berechneten [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)] HOMO-LUMO-Abstände (HLG) und der Lage der Molekülorbitale in den Verbindungen **16-19**, **21** und **22** (Tabelle 4.1.8) erklären. Bei fast allen Verbindungen (**16-19** und **22**) liegt das HOMO auf dem Benzodiazaborol. Während sich bei den Verbindungen **16** und **17** das LUMO noch über den ganzen Diphenylacetylenbaustein erstreckt, ist das LUMO bei den Verbindungen **18-19** hauptsächlich auf der zentralen Phenyleinheit lokalisiert. Der sehr geringe Anteil der *para*-substituierten Phenylacetyleneinheit (H, OMe, SMe) am LUMO steht sehr gut im Einklang mit den nahezu identischen Emissionsbanden. In Verbindung **22** trägt die Phenylacetyleneinheit in *para*-Position keine Donorgruppe, sondern eine Akzeptorgruppe. Dies hat zum einen eine Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes von 6.13 eV in **18** auf 5.72 eV zur Folge und zum anderen erstreckt sich das LUMO nun wieder über die gesamte Phenylacetyleneinheit.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

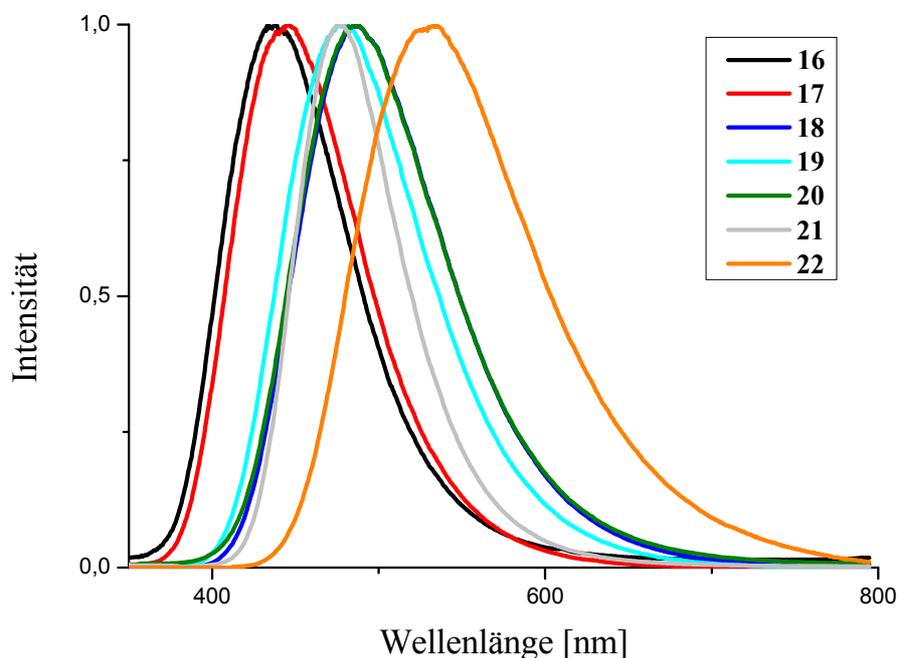
	HOMO	HLG	LUMO
16	 -6.86	6.40	 -0.47
17	 -6.82	6.24	 -0.58
18	 -7.10	6.13	 -0.97
19	 -6.99	6.16	 -0.83
21	 -6.51	5.82	 -0.69
22	 -7.24	5.72	 -1.52

**Tabelle 4.1.8:** Berechnete [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)] HOMO-LUMO-Abstände (HLG) und Molekülorbitale der Verbindungen **16-19**, **21** und **22**.

Anhand der photophysikalischen Daten, wie auch an den Molekülorbitalen von Verbindung **21** ist zu erkennen, dass hier eine völlig neue Situation vorliegt. In diesem Molekül liegt das LUMO zwar noch auf der zentralen Phenyleinheit mit der Cyanogruppe, doch ist das HOMO hier nicht auf dem Benzodiazaborol, sondern auf der 4-Dimethylaminophenyleinheit lokalisiert. Die Tatsache, dass hier ein anderer Übergang vorliegt, geht auch aus dem deutlich bathochrom verschobenen Absorptionsmaximum ( $\lambda = 380$  nm (**21**) vs.  $\lambda = 324$  nm (**18**), *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) hervor.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **16-20** und **22** lassen sich aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften in drei Gruppen einteilen. Exemplarisch hierfür sind in Abbildung 4.1.3 die Emissionsspektren dieser Verbindungen in Dichlormethan wieder gegeben.



**Abbildung 4.1.3:** Emissionsspektren der Verbindungen **16-22** in Dichlormethan.

Die erste Gruppe stellen die Verbindungen **16** und **17** dar, sie zeigen in Dichlormethan Emissionsmaxima bei  $\lambda = 438$  bzw.  $444$  nm. Durch die Einführung der Cyanogruppe am zentralen Phenylring werden die Emissionsmaxima in Dichlormethan zu  $\lambda = 486$  (**18**),  $477$  (**19**) und  $487$  nm (**20**) verschoben. Die Cyanogruppe bewirkt eine Absenkung des LUMO, was zu einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstandes führt. Dieses äußert sich dann in einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Die dritte Gruppe besteht lediglich aus Verbindung **22**. Durch die Einführung einer zweiten Cyanogruppe in das Molekül werden laut DFT-Rechnungen (Tab. 4.1.8) nicht nur das HOMO und das LUMO abgesenkt, sondern auch der HOMO-LUMO-Abstand verringert und der Ladungsschwerpunkt in Richtung der *para*-Phenylacetyleneinheit verschoben. Dies äußert sich in einem hypsochrom verschobenen Absorptionsmaximum ( $\lambda = 300$  nm, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), einem bathochrom verschobenem Emissionsmaximum ( $\lambda = 426$  nm, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) und in einem höheren Stokes Shift ( $8600$ - $12900$  cm<sup>-1</sup>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Alle Verbindungen **16-22** zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit des Emissionsmaximums von Lösungsmittel (Abb. 4.1.4).

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.1.4:** Fotografie von **20** in verschiedenen Lösungsmitteln v.l.n.r.:  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ , Tol,  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Diese Solvatochromie wird durch einen deutlich polaren angeregten Zustand hervorgerufen. Dieser wiederum entsteht bei der Anregung der Moleküle mit UV-Licht durch einen internen „Charge Transfer“ (ITC) von der Diazaboroleinheit (bzw. von der 4-Dimethylamino-phenylacetyleneinheit im Falle von **21**) auf den zentralen Phenylring.

Ein weiterer signifikanter Unterschied zeigt sich in der Größe des Stokes Shift zwischen **21** und den Verbindungen **16-20** bzw. **22**. In Verbindung **21** ist dieser nicht nur in Cyclohexan, sondern auch in den anderen Lösungsmitteln mit  $1700\text{-}7400\text{ cm}^{-1}$  deutlich geringer als zum Beispiel in Verbindung **18** ( $6000\text{-}12300\text{ cm}^{-1}$ ). Offenbar trägt die Beteiligung der Benzodiazaboroleinheit am HOMO-LUMO-Übergang, selbst in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan, zu einem hohen Stokes Shift bei.

Die Solvatochromie eines Moleküls ist umso ausgeprägter, je polarer der angeregte Zustand des Moleküls ist. Da der Stokes Shift durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird (Kap. 2.5.2) ist die Bestimmung der solvatochromen Verschiebung (Differenz des Stokes Shift in zwei Lösungsmitteln; hier: Stokes Shift in Acetonitril– Stokes Shift in Cyclohexan) eine geeignetere Methode um eine Aussage über die Polarität des angeregten Zustands machen zu können. Die Verbindungen **16** und **17** weisen eine solvatochrome Verschiebung von  $5000$  bzw.  $4700\text{ cm}^{-1}$  auf (Tab. 4.1.9).

Verbindung	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Solvatochrome Verschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	5000	4700	6300	5900	6300	5700

**Tabelle 4.1.9:** Solvatochrome Verschiebung der Verbindungen **16-21**.

Durch die Einführung der Cyanogruppe erhöht sich die Solvatochromie-Verschiebung bei den Verbindungen **18-20** auf  $5900$  bzw.  $6300\text{ cm}^{-1}$ , da die Elektronen ziehende Cyanogruppe die Ladungstrennung im angeregten Zustand verstärkt. Die solvatochrome Verschiebung von

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **21** liegt zwischen den Werten der anderen Verbindungen. Ein direkter Vergleich ist in diesem Fall allerdings schwierig, da hier ein interner „Charge Transfer“ zwischen zwei anderen Molekülteilen stattfindet und damit auch eine Ladungstrennung zwischen unterschiedlichen Molekülteilen vorliegt.

In Molekülen, in denen ein interner „Charge Transfer“ stattfindet, verändert sich bei der Anregung im Allgemeinen auch das Dipolmoment. Ein Maß für die Veränderung der Polarität eines Moleküls bei der Anregung stellt das Übergangsdipolmoment dar. Eine mathematische Beschreibung des Stokes Shift in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels und der Dipolmomentänderung des Moleküls liefert die Lippert-Mataga-Gleichung:

$$\tilde{\nu}_{Anr} - \tilde{\nu}_{Em} = \frac{2}{hc} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon - 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_A - \mu_G)}{a^3} + const. = \frac{2\Delta f}{hca^3} (\mu_A - \mu_G)^2 + const.$$

$\tilde{\nu}_{Anr} - \tilde{\nu}_{Em}$  ist der Stokes Shift in Wellenzahlen,  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels und  $a$  der Radius des Moleküls.  $\Delta f$  ist die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels, die sich aus  $n$  und  $\epsilon$  zusammensetzt. Die verwendeten Orientierungspolarisationen für die unterschiedlichen Lösungsmittel sind hierbei aus der Literatur entnommen (Tab. 4.1.10).<sup>32</sup>

	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Tol	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
Orientierungspolarisation	0.001	0.013	0.185	0.21	0.217	0.305

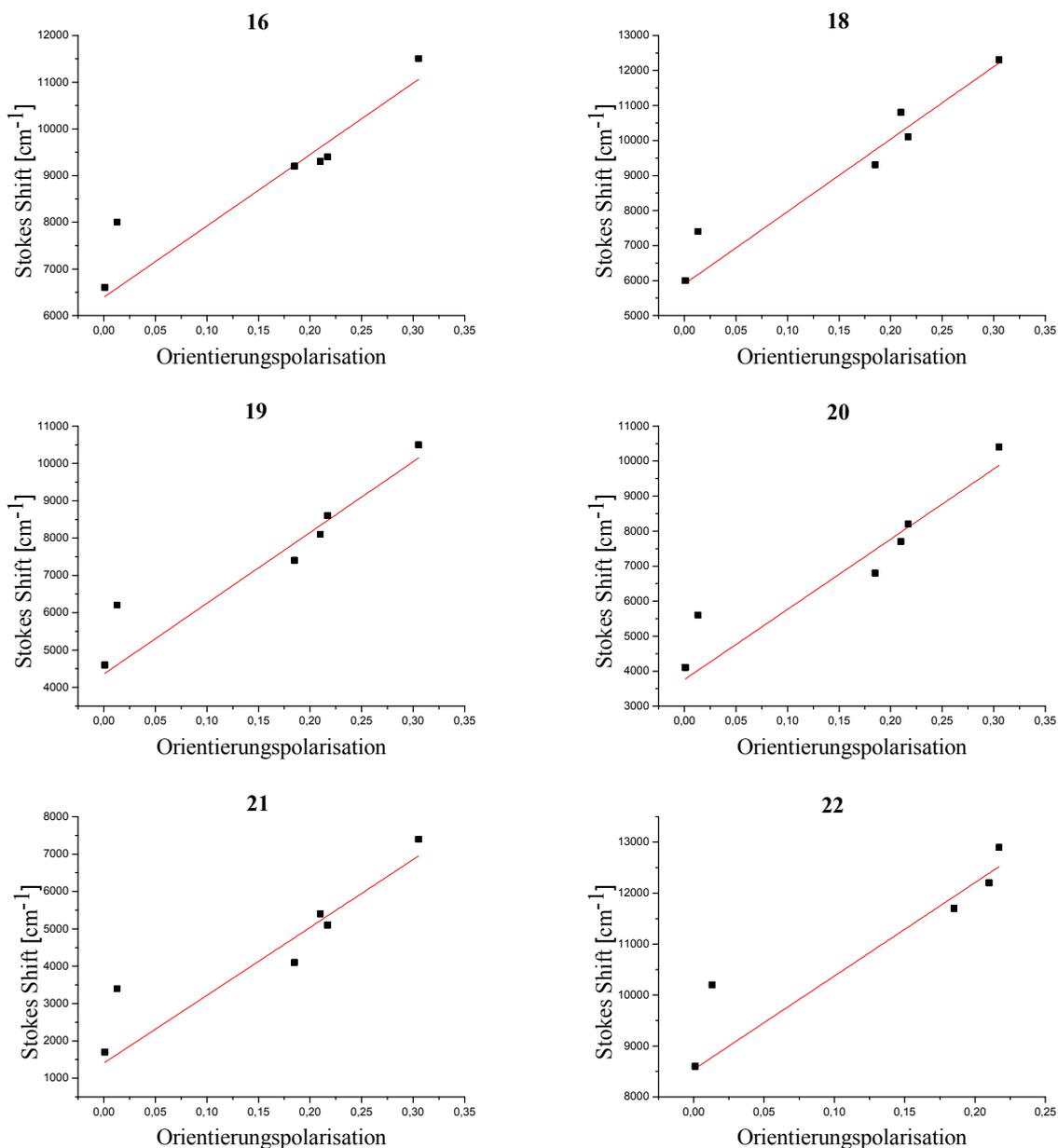
**Tabelle 4.1.10:** Orientierungspolarisation der verwendeten Lösungsmittel

Für die Bestimmung des Übergangsdipolmoments werden nun die Stokes Verschiebungen der Verbindungen **16** und **18-22** gegen die Orientierungspolarisation aufgetragen (Abb. 4.1.5).

Für die centrosymmetrische Verbindung **17** kann kein Übergangsdipolmoment bestimmt werden.

Durch die einzelnen Punkte wird eine Gerade gelegt, wobei die Werte für Toluol nicht einbezogen werden, da der Stokes Shift in Toluol für ein unpolares Lösungsmittel unerwartet groß ist. Hierbei spielt das so genannte  $\pi$ -stacking eine Rolle. Neben den dipolaren Wechselwirkungen treten hier Interaktionen zwischen dem  $\pi$ -System des Toluols und dem  $\pi$ -System der Verbindungen auf, die den Übergangszustand weiter stabilisieren.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.1.5:** Auftragung des Stokes Shift gegen die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels für die Verbindungen **16** und **18-22**.

Die lineare Regression der Werte liefert die Steigung der Geraden (Tab. 4.1.11). Aus der Geradensteigung kann mit dem Radius  $r$  der Verbindung<sup>33</sup> das Übergangsdipolmoment nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{mhcr^3}{2}}$$

Die Radius-Werte  $r$  werden aus den Daten der Röntgenstrukturanalysen berechnet, da aber nicht für alle Verbindungen Einkristallanalysen vorliegen, wird für die Verbindungen **18-22**

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

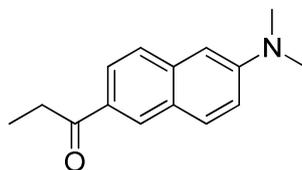
der Radius von **19** verwendet. In Tabelle 4.1.11 sind die berechneten Steigungen, die Radien und die daraus berechneten Übergangsdipolmomente wiedergegeben.

Verbindung	Steigung $m$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Radius $r$ [ $\text{\AA}$ ]	Übergangsdipolmoment $\Delta\mu$ [D]
<b>16</b>	15300	5.24	14.8
<b>18</b>	20710	5.74	19.7
<b>19</b>	18960	5.74	18.9
<b>20</b>	18170	5.74	18.5
<b>21</b>	20050	5.74	19.4
<b>22</b>	18330	5.74	18.6

**Tabelle 4.1.11:** Daten der Steigung, der Radien und des Übergangsdipolmoments der Verbindungen **16** und **18-22**.

Verbindung **16**, die keinen Substituenten an der Diphenylacetyleneinheit trägt, besitzt mit  $\Delta\mu = 14.8$  D das geringste Übergangsdipolmoment. Bei den Verbindungen **18-22** ist das Übergangsdipolmoment mit  $\Delta\mu = 18.5-19.7$  D deutlich größer. Dies ist auf die, bereits diskutierte, bessere Ladungstrennung durch die Cyanogruppe im angeregten Zustand zurück zu führen. Auch hier zeigt sich wieder, dass der Einfluss des *para*-Substituenten der Phenylacetyleneinheit nur sehr gering ist.

Ein in der Literatur sehr häufig zitiertes Beispiel für eine Verbindung mit einem hohen Übergangsdipolmoment ist das Prodan (*N,N*-Dimethyl-6-propionyl-2-naphthylamin) **27**.<sup>34</sup>



**27**

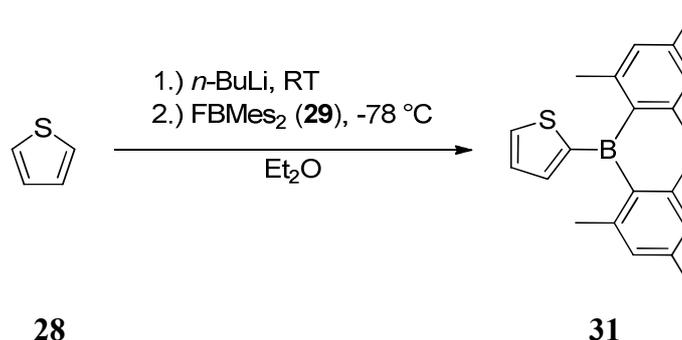
In dieser Verbindung ist der starke Donor Dimethylamin über ein Naphtalingerüst mit dem starken Akzeptor (C=O) verbunden. Diese Verbindung besitzt ein Übergangsdipolmoment von  $\Delta\mu \approx 20$  D, was nur geringfügig höher ist, als die Werte für die Verbindungen **18-22**.

Insgesamt zeigt sich, dass die hier untersuchten Verbindungen ein sehr hohes Übergangsdipolmoment aufweisen, was die hohe Polarität des angeregten Zustands und das damit verbundene Auftreten eines internen „Charge Transfer“ belegt.

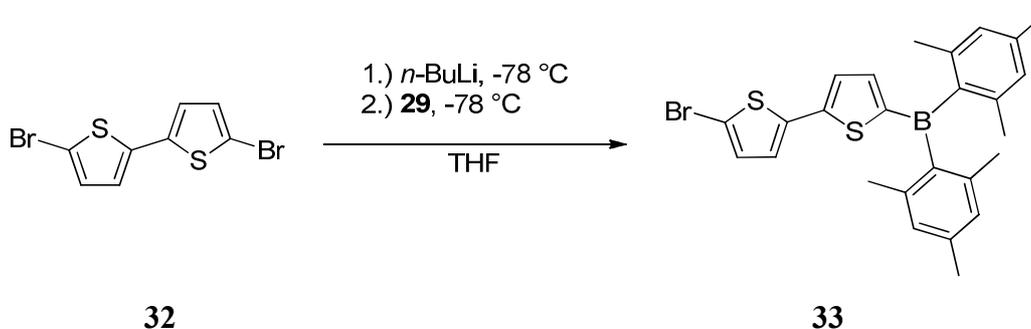
## 4.2 1,3,2-Benzodiazaborole in linearen Donor-Akzeptor Systemen

### 4.2.1 Synthese und Eigenschaften der neuen Verbindungen 31, 33, 35 und 36

Die Deprotonierung von Thiophen **28** mit *n*-Butyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur liefert 2-Lithiothiophen. Vor der Zugabe von Dimesitylfluorboran **29** wird die Lösung auf -78 °C gekühlt, um die Bildung von 2,5-Bis(dimesitylboryl)thiophen (**30**) zu verhindern. Das Produkt **31** wird nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

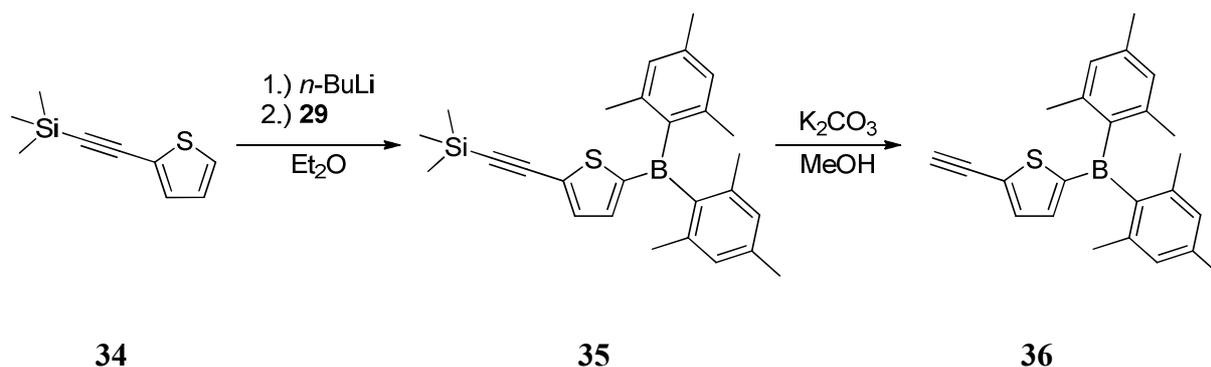


Verbindung **33** wird als gelber Feststoff über den Halogen-Metall-Austausch an 5,5'-Dibromdithiophen (**32**) in THF bei tiefen Temperaturen und anschließender Reaktion mit **29** erhalten.



Analog zur Deprotonierung von **28** lässt sich **34** in Diethylether mit *n*-Butyllithium bei Raumtemperatur metallieren. Hier ist eine Kühlung der Lösung vor der Zugabe von **29** nicht notwendig. Verbindung **35** kann mittels Säulenchromatographie von Verunreinigungen abgetrennt werden oder mit Kaliumcarbonat in Methanol direkt zu **36** umgesetzt werden.

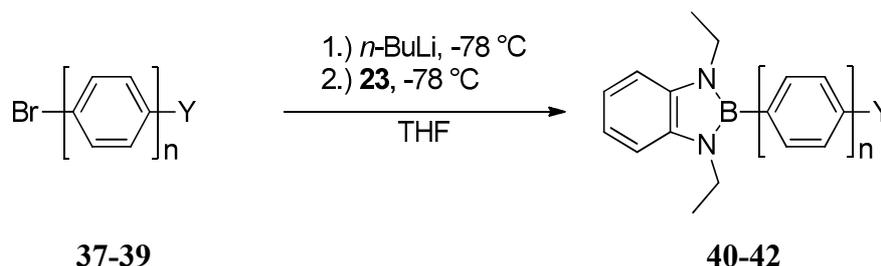
## 4. Ergebnisse und Diskussion



Die Verbindungen **31**, **33**, **35** und **36** sind farblose bis gelbliche Feststoffe, die gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff stabil sind. Sie lassen sich durch Säulenchromatographie aufreinigen und sind über Monate ohne erkennbare Zersetzung an Luft lagerbar.

### 4.2.2 Synthese und Eigenschaften der Verbindungen 40-42 und 45-48

Die Synthese der arylsubstituierten Benzodiazaborole **40-42** gelingt über den Halogen-Metall-Austausch an den entsprechenden Bromaromaten **37-39** in THF mit *n*-Butyllithium bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und anschließender Reaktion mit 2-Brombenzodiazaborol (**23**).

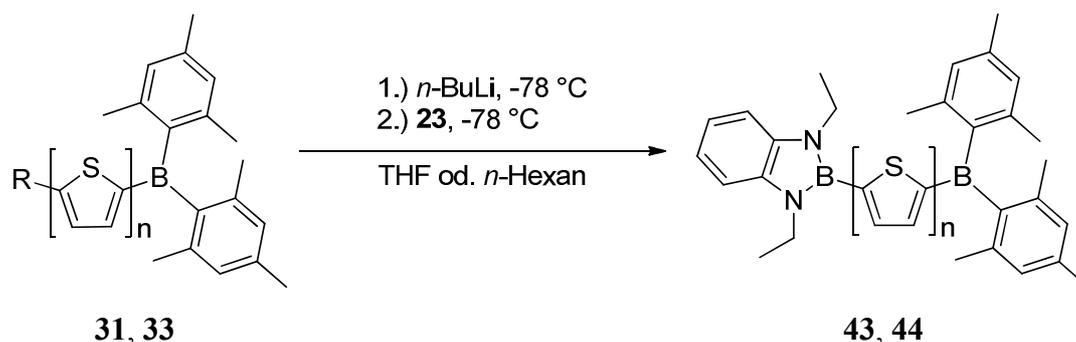


	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>
<b>n =</b>	1	2	1	1	2	1
<b>Y =</b>	BMe <sub>2</sub>	BMe <sub>2</sub>	CN	BMe <sub>2</sub>	BMe <sub>2</sub>	CN

Im Gegensatz zu den Diphenylacetylenen **11-15**, die die Cyanogruppe in *meta*-Position zum Bromatom tragen, ist für den Halogen-Metall-Austausch an 4-Brombenzonnitril (**39**) eine Verringerung der Temperatur auf  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht notwendig. Eine Reaktion des *n*-Butyllithiums mit der Cyanogruppe konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die thiophen- (**43**) bzw. dithiophenverbückten (**44**) Benzodiazaborole werden auf unterschiedliche Art und Weise erhalten. Durch die Deprotonierung von **31** in THF und anschließende Reaktion mit **23** bei tiefen Temperaturen wird **43** nach Aufarbeitung zwar analysenrein erhalten, dennoch ist der Feststoff intensiv grün gefärbt. Diese farbigen Verunreinigungen lassen sich durch Kurzwegdestillation abtrennen.

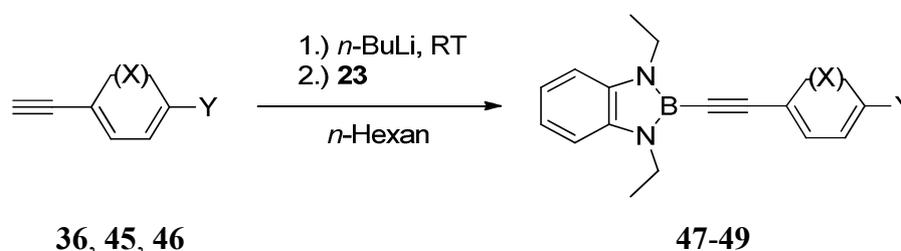
#### 4. Ergebnisse und Diskussion



	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
<b>n =</b>	1	2	1	2
<b>R =</b>	H	Br		

Die Synthese von **44** gelingt sowohl in THF als auch in *n*-Hexan. Allerdings entstehen auch hier bei der Synthese in THF intensiv farbige Verunreinigungen, die in diesem Fall aber nicht durch Kurzwegdestillation abgetrennt werden können. Im Gegensatz hierzu treten diese Verunreinigungen beim Halogen-Metall-Austausch an Verbindung **33** in *n*-Hexan nicht auf. Diese Synthesevariante lässt sich aber nicht auf alle Verbindungen übertragen, da der Halogen-Metall-Austausch in *n*-Hexan nur an wenigen Verbindungen gelingt. So findet bei dem Versuch **37** bzw. **38** in *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium umzusetzen kein Halogen-Metall-Austausch statt.

Auch bei der Synthese der alkinylsubstituierten Benzodiazaborole **47-49** ist die Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel vor zu ziehen.

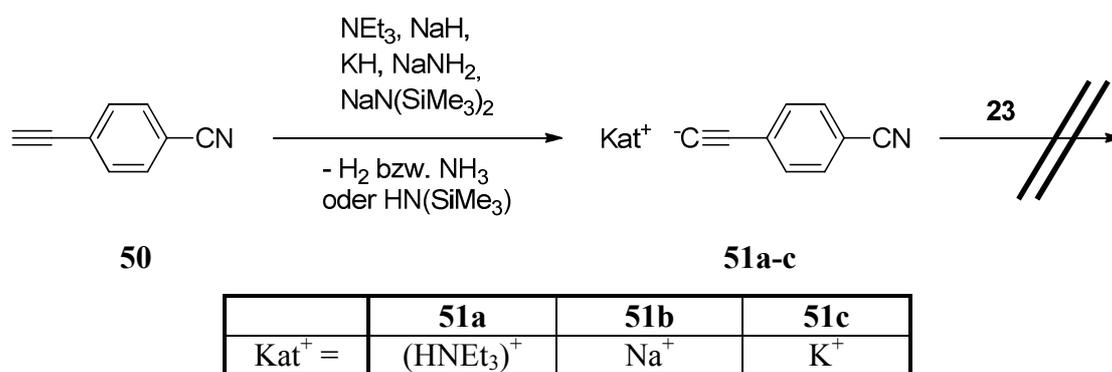


	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>36</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>
<b>X =</b>	-C=C-	-C=C-	S	-C=C-	-C=C-	S
<b>Y =</b>	Br	BMes <sub>2</sub>	BMes <sub>2</sub>	Br	BMes <sub>2</sub>	BMes <sub>2</sub>

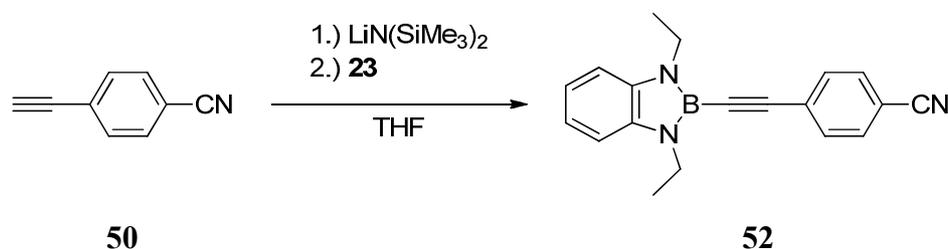
Bei der Deprotonierung der Acetylene **36**, **45** und **46** mit *n*-Butyllithium fallen die entsprechenden Lithiumacetylide aus *n*-Hexan aus. Diese reagieren dann nach der Zugabe mit **23** zu den entsprechenden Produkten **47-49**. Durch die Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel und Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur ist bei der Deprotonierung von 4-Bromphenylacetylen (**45**) keine Nebenreaktion in Form eines Halogen-Metall-Austauschs zu beobachten.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Für die Deprotonierung von 4-Cyanophenylacetylen (**50**) ist eine Veränderung der Reaktionsbedingungen notwendig, da die Verbindung in *n*-Hexan nur schwer löslich ist. Zudem kann sie nicht mit *n*-Butyllithium deprotoniert werden kann, da dieses die Cyanogruppe angreift. Das Acetylen-Wasserstoffatom in 4-Cyanophenylacetylen (**50**) ist durch die Elektronen ziehende Cyanogruppe besonders acide. Daher kann es mit einer Vielzahl von Verbindungen abstrahiert werden, die mit der Cyanogruppe nicht reagieren.



Obwohl die Acetylide **51a-c** zum Teil in Dichlormethan oder THF sehr gut löslich sind, reagieren sie mit 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol (**23**) gar nicht, bzw. in der Siedehitze nur sehr langsam. Verwendet man hingegen Lithium-hexamethyldisilazid als Base, so entsteht zunächst das Lithiumacetylid, welches dann mit 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol (**23**) das Produkt **52** liefert.



Die Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52** lösen sich in allen gängigen Lösungsmittel mittelmäßig bis gut, wobei die Verbindungen mit Cyanogruppen (**42**, **52**) in Alkanen deutlich schwerer löslich sind. Im Allgemeinen sind die aryl- und heteroarylsubstituierten Benzodiazaborole deutlich stabiler als jene mit Alkylsubstituenten. Dennoch sind alle Verbindungen unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung lagerbar.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.3 NMR-Daten der Verbindungen 40-44, 47-49 und 52

Die Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52** zeigen abhängig von ihrem Substituenten am Boratom sehr unterschiedliche Verschiebungen der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale (Tab. 4.2.1).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta$ [ppm]	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>52</b>
Benzodiazaborolyl	28.4	28.2	28.0	26.3	25.9	21.0	21.1	20.9	20.7
Dimesitylboryl	74.2	73.8	-	66.0	65.5	-	74.4	66.8	-

**Tabelle 4.2.1:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52**.

Bei den Verbindungen **40**, **41**, **43**, **44**, **48** und **49** werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale detektiert und zwar jeweils eins für die Diazaboroleinheit und eins für die Dimesitylboryleinheit. Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Dimesitylborylgruppen weisen eine deutlich höhere Halbwertsbreite auf, wodurch die genaue Lage des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals einer größeren Streuung unterliegt. Dennoch zeigen sich in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen für die Dimesitylborylgruppen deutliche Unterschiede, je nachdem ob diese mit einem Phenylring ( $\delta = 73.8\text{-}74.4$  ppm) oder einem Thiophenring ( $\delta = 65.5\text{-}66.8$  ppm) substituiert sind.

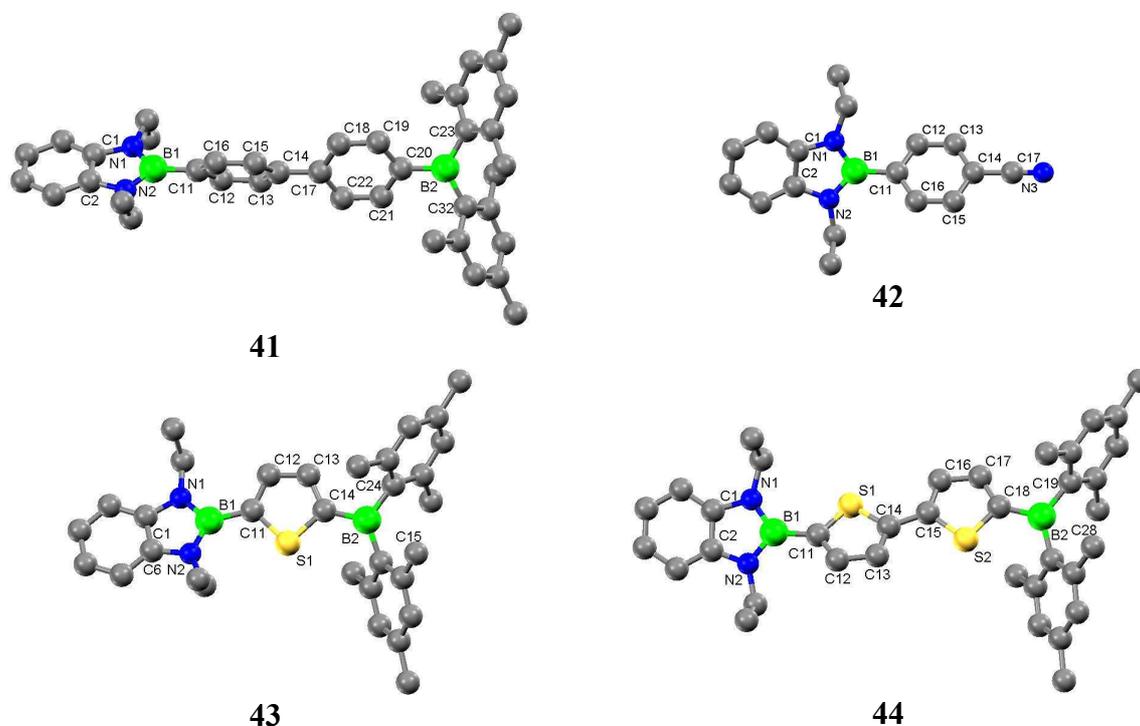
Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der phenylsubstituierten Benzodiazaborole (**40-42**) zeigen chemische Verschiebungen von  $\delta = 28.0\text{-}28.4$  ppm und die der Thiophenderivate (**43**, **44**) Werte von  $\delta = 25.9\text{-}26.3$  ppm. Diese sind sehr gut vergleichbar mit denen der phenylverbrückten Bis(diazaborol)verbindung **26** ( $\delta = 28.7$  ppm) und der analogen Thiophenverbindung ( $\delta = 26.6$  ppm).<sup>27</sup>

Die alkinylsubstituierten Benzodiazaborole **47-49** und **52** weisen Resonanzen im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 20.7\text{-}21.1$  ppm auf. Obwohl diese Verbindungen in der *para*-Position des Phenylacetyls eine Akzeptorgruppe tragen ist ihre  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung nahezu identisch mit der Verschiebung der donorsubstituierten Phenylacetylene **LII-LVI** ( $\delta = 20.9\text{-}21.2$  ppm).<sup>28</sup>

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.4 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 41-44 und 47-49

Abbildung 4.2.1 zeigt die Molekülstrukturen der Verbindungen **41-44** im Einkristall. Die asymmetrische Einheit beinhaltet bei Verbindung **41** drei (**41A**, **41B** und **41C**) und bei Verbindung **43** zwei unabhängige Moleküle (**43A** und **43B**).



**Abbildung 4.2.1:** Strukturen der Verbindungen **41-44** im Kristall.

Die beobachteten Bindungslängen innerhalb des Benzodiazaborols und der Dimesitylboryleinheit sind praktisch identisch mit den Daten aus Molekülstrukturen zahlreicher anderer Benzodiazaborole<sup>35</sup> oder Dimesitylborane<sup>36</sup>.

	Bindungslängen Benzodiazaboroleinheit (Å)			Bindungslängen Dimesitylboryleinheit (Å)		
	B–C	B–N		B–C	B–C(Mes)	
<b>41A</b>	1.563(3)	1.435(3)	1.431(3)	1.564(3)	1.585(3)	1.585(3)
<b>41B</b>	1.566(3)	1.433(3)	1.435(3)	1.564(3)	1.588(3)	1.586(3)
<b>41C</b>	1.568(3)	1.433(3)	1.434(3)	1.569(3)	1.586(3)	1.581(3)
<b>41'</b>	1.564	1.442		1.569	1.588	
<b>42</b>	1.563(2)	1.436(2)	1.434(1)			
<b>43A</b>	1.556(2)	1.438(3)	1.433(2)	1.547(2)	1.579(3)	1.583(3)
<b>43B</b>	1.557(3)	1.438(3)	1.432(2)	1.548(3)	1.577(3)	1.576(3)
<b>43'</b>	1.558	1.442		1.548	1.588	
<b>44</b>	1.561(5)	1.426(5)	1.430(5)	1.541(5)	1.588(5)	1.577(6)
<b>44'</b>	1.556	1.442		1.544	1.589	

**Tabelle 4.2.2:** Ausgewählte experimentelle (**41-44**) und berechnete (**41'**, **43'** und **44'**) Bindungslängen (Å).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die B-C-Bindungslänge der Dimesitylborylgruppe zum  $\pi$ -System ist beim biphenylverbrücketen **41** um etwa 0.02 Å länger als bei den Thiophenderivaten **43** und **44** (Tab. 4.2.2). Dieses lässt sich ebenfalls bei anderen thiophen- bzw. phenylsubstituierten Dimesitylborylverbindungen beobachten.<sup>37</sup> Ein analoger Trend ist bei den B-C-Bindungen der Benzodiazaborole zum  $\pi$ -System nicht zu erkennen.

Die berechneten Bindungslängen in Tabelle 4.2.2 und Torsionswinkel in Tabelle 4.2.3 werden durch Geometrieoptimierung *via* DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G\* Niveau erhalten, wobei für die B-N- bzw. B-C(Mes)-Bindungslängen und die Dimesitylboryl-Torsionswinkel gemittelte Werte angegeben sind. Die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Bindungslängen ist sehr gut.

In den Verbindungen **41**, **43** und **44** ist die Orientierung der Mesitylreste zueinander nahezu identisch (Tab. 4.2.3). Die Torsionswinkel der Diazaboroleinheiten zum  $\pi$ -System variieren zwischen 20.7° und 59.2°. Dies entspricht dem Bereich, der auch in analogen Benzodiazaborolen gefunden wird.<sup>38</sup> Die beiden Phenylringe der drei Konformere der Verbindung **41** sind zueinander stärker verdrillt als die beiden Thiophenringe in **44** (36.1-39.1° vs. 11.9°).

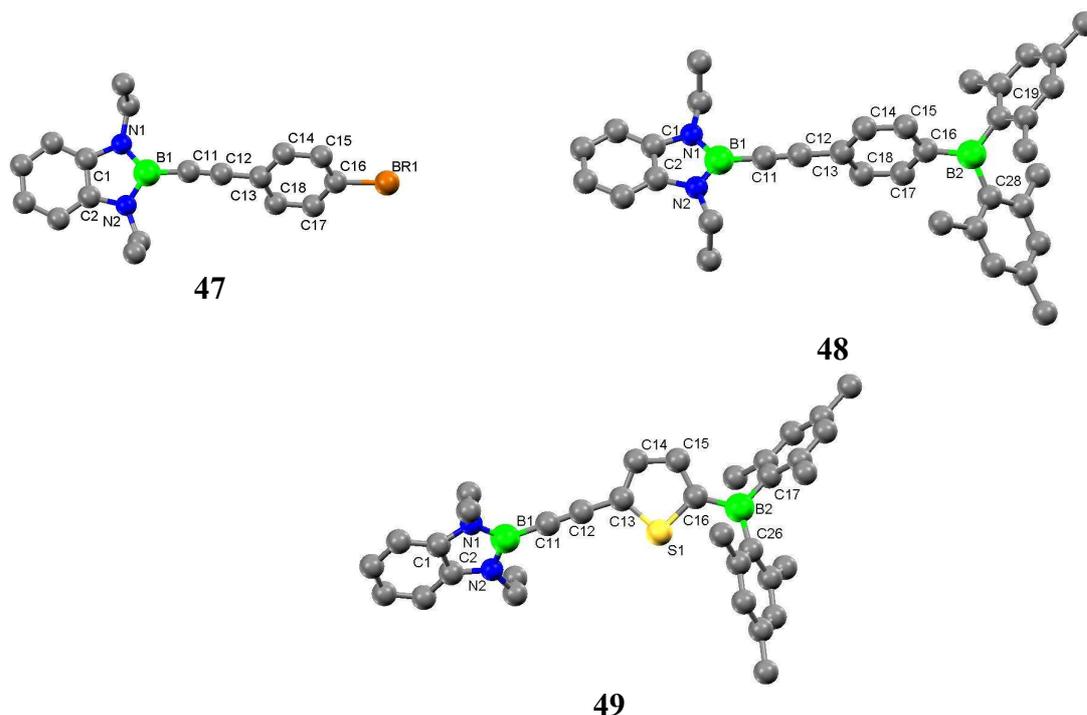
	Torsionswinkel (°)				
	Diazaborol-C N-B-C-C	$\pi$ -System C-BMes <sub>2</sub> C-B-C-C/S	Dimesitylboryl C-B-C-C		$\pi$ -System- $\pi$ -System
<b>41A</b>	56.1	20.2	54.3	61.3	39.1
<b>41B</b>	59.2	14.6	56.5	59.9	37.6
<b>41C</b>	48.7	12.2	55.5	61.2	36.1
<b>41'</b>	50.2	21.6	57.4		35.9
<b>42</b>	48.7				
<b>43A</b>	20.7	14.0	54.6	63.3	
<b>43B</b>	33.8	23.9	50.2	59.2	
<b>43'</b>	45.1	17.4	58.6		
<b>44</b>	33.0	23.1	56.2	61.8	168.1
<b>44'</b>	43.3	16.2	58.8		175.6

**Tabelle 4.2.3:** Ausgewählte experimentelle (**41-44**) und berechnete (**41'**, **43'** und **44'**) Torsionswinkel (°).

Die größten Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Daten zeigen sich bei den Torsionswinkeln der Verbindungen **43** und **44** mit 17.8° und 10.3° (Tab. 4.2.3). Dennoch ist davon auszugehen, dass in Lösung alle Rotationsisomere vorliegen, da die Rotationsbarriere zwischen Benzodiazaboroleinheit und Phenyl- bzw. Thiophenring mit 6.5 bzw. 3.0 kcal/mol recht gering ist.<sup>39</sup>

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **47-49** im Kristall sind in Abbildung 4.2.2 dargestellt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.2.2:** Strukturen der Verbindungen **47-49** in Kristall.

Wie bereits bei den Verbindungen **41-44** entsprechen auch bei **47-49** die Bindungslängen innerhalb der Benzodiazaborol- bzw. den Dimesitylboryleinheiten (**48**, **49**) denen anderer Benzodiazaborol- bzw. Dimesitylborylverbindungen.

In Tabelle 4.2.3 ist eine Auswahl der experimentellen und berechneten Bindungslängen bzw. Bindungswinkel wiedergegeben. Die Geometrieoptimierungen erfolgen auf dem B3LYP/6-31G\*\* (**47**) bzw. dem B3LYP/6-31G\* Niveau.

	Bindungslänge (Å)				Torsionswinkel (°) N-B-(C≡C)-C-C
	Diazaborol		C≡C	Dimesitylboryl B-C(Ph/Th)	
	B-C	B-N			
<b>47</b>	1.522(3)	1.425(3)	1.209(3)		56.1
<b>47'</b>	1.516	1.438	1.216		0.3
<b>48</b>	1.528(3)	1.426(3)	1.205(3)	1.565(3)	89.6
<b>48'</b>	1.517	1.439	1.221	1.571	8.8
<b>49</b>	1.520(3)	1.424(3)	1.207(3)	1.541(3)	44.9
<b>49'</b>	1.516	1.439	1.223	1.550	1.1

**Tabelle 4.2.3:** Ausgewählte experimentelle (**47-49**) und berechnete (**47'-49'**) Bindungslängen (Å) und Torsionswinkel (°).

Die experimentellen und die berechneten Bindungslängen zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Verbindungen **48** und **49** besitzen ähnlich, wie die Verbindungen **41**, **43** und **44** eine kürzere B-C-Bindungslänge zwischen Thiophenring und Dimesitylborylgruppe (1.541(3) Å), als zwischen Phenylring und Dimesitylborylgruppe (1.565(3) Å). Analog zu den bereits

## 4. Ergebnisse und Diskussion

diskutierten Verbindungen zeigt sich auch hier wieder ein sehr deutlicher Unterschied zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten. Besonders stark fällt hier der Torsionswinkel von  $89.6^\circ$  in Verbindung **48** auf. Diese orthogonale Anordnung im Kristall stellt den größten gemessenen Torsionswinkel zwischen einem Benzodiazaborol- und einem  $\pi$ -System da. Da die Rotationsbarriere acetylen-substituierter Benzodiazaborole mit 0.6-1.6 kcal/mol nur sehr gering ist, hat dies keine negativen Auswirkungen auf die  $\pi$ -Konjugation oder die photophysikalischen Eigenschaften (Kap. 4.2.5).

### 4.2.5 Photophysikalische Eigenschaften Verbindungen 40-44, 47-49 und 52

Alle in Tabelle 4.2.4 gezeigten Verbindungen (**40-44**, **47-49** und **52**) zeichnen sich durch intensive Absorptions- und Emissionsbanden aus. Eine Auswahl der photophysikalischen Daten, die aus den UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren in Cyclohexan und THF entnommen werden, ist in Tabelle 4.2.4 wiedergegeben. Da die Emissionsspektren der Verbindungen **48** und **49** in Cyclohexan eine Struktur aus Banden gleicher Intensität zeigen, sind für diese Verbindungen jeweils zwei Werte für Emissionsmaximum, Stokes Shift und solvatochrome Verschiebung angegeben.

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Solvatochrome Verschiebung ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>40</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	327	29600	408	5400	4000	0.99
	THF	329	31600	477	9400		0.08
<b>41</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	328	23900	399	5800	3900	0.99
	THF	331	25900	489	9700		0.02
<b>42</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	309	5400	388	7000	2300	0.13
	THF	307	6400	435	9300		0.25
<b>43</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	345	19400	439	5100	2600	0.81
	THF	350	20100	482	7700		0.46
<b>44</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	389	32800	430	2900	2500	0.85
	THF	392	19400	500	5400		0.45
<b>47</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	314	15700	391	6300	1300	0.49
	THF	314	14600	412	7600		0.47
<b>48</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	342	21300	401/421	3700/4900	5400/4200	0.99
	THF	342	18100	503	9100		0.02
<b>49</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	374	22500	418/441	3000/4100	4600/3500	0.83
	THF	373	24900	516	7600		0.05
<b>52</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	343	7400	411	4100	4500	0.21
	THF	339	12000	477	8600		0.05

**Tabelle 4.2.4:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52**.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Die Absorptionsmaxima der thiophenverbückten Verbindungen **43** und **44** ( $\lambda = 345$  bzw.  $389$  nm,  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ) sind im Vergleich zu denen der phenylverbrückten Verbindungen **40** und **41** ( $\lambda = 327$  bzw.  $328$  nm,  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ) bathochrom verschoben. Ein analoger Trend zeigt sich beim Phenylacetylen-Derivat **48** ( $\lambda = 342$  nm,  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ) gegenüber der Thiophenacetylen-Verbindung **49** ( $\lambda = 374$  nm,  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ). Die Acetylene **48**, **49** und **52** weisen im Vergleich zu ihren aryl- bzw. heteroarylsubstituierten Analoga **40**, **42** und **43** ebenfalls eine Rotverschiebung im Absorptionsmaximum auf. Bei keiner dieser Verbindungen ist eine Lösungsmittelabhängigkeit bei der Lage der Absorptionsmaxima zu erkennen, was eine geringe Änderung des Dipolmoment bei der Anregung anzeigt.

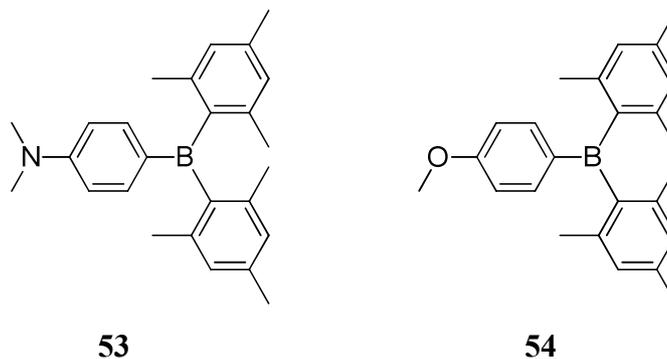
Die Absorptionsbanden aller Verbindungen besitzen hohe Extinktionskoeffizienten, die mit denen der Acetylderivate **16-22** vergleichbar sind. Auffällig sind die signifikant geringeren Extinktionen der Verbindungen **42** und **52**, die eine Cyanogruppe als Akzeptor tragen.

Die Emissionsmaxima aller Verbindungen sind im Vergleich zur Lage ihrer Absorptionsmaxima deutlich bathochrom verschoben, was zu hohen Stokes Verschiebungen führt. Hierbei lassen sich zwei deutliche Effekte anhand der Stokes Verschiebungen erkennen. Der Erste zeigt sich bei der Betrachtung der Stokes Verschiebungen innerhalb eines Lösungsmittels. Die Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52** weisen in Cyclohexan Stokes Verschiebungen von  $2900\text{ cm}^{-1}$  (**44**) bis zu  $7000\text{ cm}^{-1}$  (**42**) auf. Diese zum Teil sehr hohen Werte sind unerwartet, da es sich bei Cyclohexan um ein unpolares Lösungsmittel handelt. Die Stokes Verschiebung setzt sich aber nicht nur aus dem Lösungsmiteleinfluss, sondern auch aus anderen Faktoren zusammen (Kap. 2.5.2). Daher ist davon auszugehen, dass hier Konformationsänderungen im angeregten Zustand zu den hohen Stokes Verschiebungen beitragen.

Obwohl die Stokes Verschiebungen der Verbindungen in Cyclohexan schon unerwartet hoch sind, erhöhen sie sich bei steigender Lösungsmittelpolarität noch weiter. Die Stokes Verschiebungen der Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52** weisen in THF Werte zwischen  $5400\text{ cm}^{-1}$  (**44**) bis  $9700\text{ cm}^{-1}$  (**41**) auf, wodurch sich für die Verbindungen **40-44**, **48-49** und **52** solvatochrome Verschiebungen von  $2300\text{ cm}^{-1}$  (**42**) bis  $4600\text{ cm}^{-1}$  (**49**) ergeben. Die geringe solvatochrome Verschiebung von  $1300\text{ cm}^{-1}$  der Verbindung **47** ist darauf zurückzuführen, dass diese in *para*-Position ein Bromatom und keinen  $\pi$ -Elektronenakzeptor trägt.

Bei den Verbindungen **53** und **54** handelt es sich um Donor-Akzeptor-Verbindungen, bei denen die Dimesitylborylgruppe als Akzeptor einer Dimethylamino- bzw. Methoxygruppe als Donator gegenübersteht.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



Die photophysikalischen Daten dieser Verbindungen sind der Literatur entnommen und in Tabelle 4.2.5 wiedergegeben.<sup>40</sup>

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	Solvatochrome Verschiebung (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>53</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	353	26000	386	2400	4000	0.42
	CHCl <sub>3</sub>	358		465	6400		0.26
<b>54</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	318	18000	354	3200	1400	
	CHCl <sub>3</sub>	318		372	4600		

**Tabelle 4.2.5:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **53** und **54**.

Obwohl die solvatochrome Verschiebung in Tabelle 4.2.5 aus der Differenz der Stokes Verschiebungen in Cyclohexan und Chloroform und die in Tabelle 4.2.4 aus der Differenz in Cyclohexan und THF berechnet sind, können diese Werte recht gut miteinander verglichen werden, da THF und Chloroform über ähnliche Orientierungspolarisationen verfügen (vgl. Tab. 4.1.10). Der Vergleich der solvatochromen Verschiebung der Verbindungen **53** und **54** mit denen von **40-44**, **48-49** und **52** zeigt, dass die Donorstärke der Diazaboroleinheit zwischen der einer Dimethylaminogruppe und der einer Methoxygruppe anzusiedeln ist. Die hohen Werte für die solvatochrome Verschiebung der Verbindungen **40-44**, **48-49** und **52** untermauern, dass es sich bei ihnen um Donor-Akzeptor-Verbindungen handelt, in denen die Benzodiazaboroleinheit als Donorgruppe fungiert.

Auch die Quantenausbeuten der Verbindungen **40-44**, **47-49** und **52** (Tabelle 4.2.4) zeigen einige sehr interessante Tendenzen. Die Verbindungen, die zwischen der Diazaboroleinheit und der Dimesitylborylgruppe eine Phenyleneinheit tragen (**40**, **41** und **48**), weisen in Cyclohexan mit  $\phi_{\text{fl}} = 0.99$  eine höhere Quantenausbeute auf, als jene mit einer Thiophenbrücke (**43**, **44** und **49**,  $\phi_{\text{fl}} = 0.81-0.85$ ). Diese geringere Quantenausbeute kann auf den Schweratomeffekt oder auch auf Quenchingprozesse an den freien Elektronenpaaren des Schwefels zurückgeführt werden. Auffällig ist ebenfalls, dass die Verbindungen **42** und **52**, die eine Cyanogruppe tragen, in Cyclohexan mit  $\phi_{\text{fl}} = 0.13$  bzw. 0.21 eine deutlich geringere

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Quantenausbeute aufweisen als ihre analogen Verbindungen **40** und **48** ( $\phi_{fl} = 0.99$ ), die eine Dimesitylborylgruppe als Akzeptoreinheit tragen. Da das Boratom durch die Mesitylreste deutlich besser abgeschirmt ist als die Cyanogruppe ist dieses im angeregten Zustand weniger anfällig für Quenchingprozesse durch das Lösungsmittel.

Ein signifikanter Unterschied zeigt sich auch in der Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeute. Während die phenylenverbrückten Donor-Akzeptor-Systeme **40**, **41** und **48** in Cyclohexan noch Quantenausbeuten von  $\phi_{fl} = 0.99$  aufweisen, gehen diese in THF auf  $\phi_{fl} = 0.02-0.08$  zurück. Dieser Effekt tritt nur in den Fällen auf, in denen THF als Lösungsmittel verwendet wird, eine Benzodiazaboroleinheit am Internen „Charge Transfer“ beteiligt ist und zusätzlich eine Akzeptorgruppe im Molekül vorhanden ist. Bei den Verbindungen **16-20** und **22** fällt die Quantenausbeute in THF ebenfalls auf Werte von unter 10% ab. Nur bei Verbindung **21**, in der die Dimethylaminogruppe den Donor darstellt bleibt die Quantenausbeute mit  $\phi_{fl} = 0.55$  deutlich höher. Dass die Anwesenheit einer Akzeptorgruppe für diesen Effekt zwingend notwendig ist, zeigt sich bei dem Vergleich der Quantenausbeuten von den Verbindungen **16-20** und **22** mit denen der Verbindungen **LVII-LXI**. Diese Verbindungen zeigen wie Derivat **47**, auch in THF keine signifikante Verringerung der Quantenausbeute. Die Verbindungen **16-20** und **22** weisen in Dichlormethan eine deutlich höhere Quantenausbeute auf als in THF, was dafür spricht, dass auch die Lösungsmittelpolarität nicht für den Abfall der Quantenausbeute in THF verantwortlich ist. Eine Beteiligung der Dimesitylborylgruppe an dem Abfall der Quantenausbeute kann ausgeschlossen werden, da dieser Effekt bei den Verbindungen **19** und **20** ebenfalls auftritt und bei den Verbindungen **114** und **115** nicht auftritt, obwohl sie eine Dimesitylborylgruppe beinhalten.

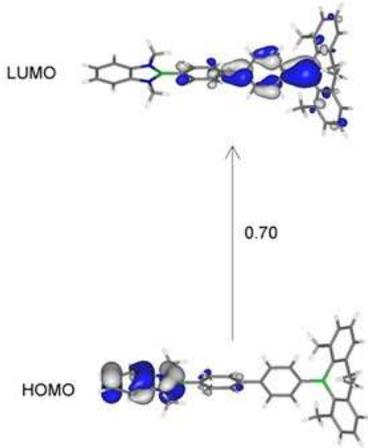
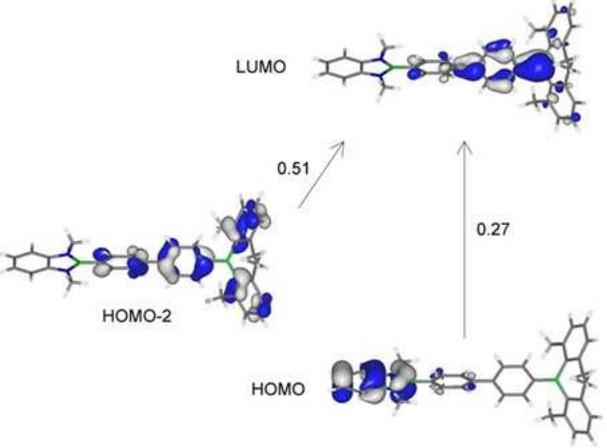
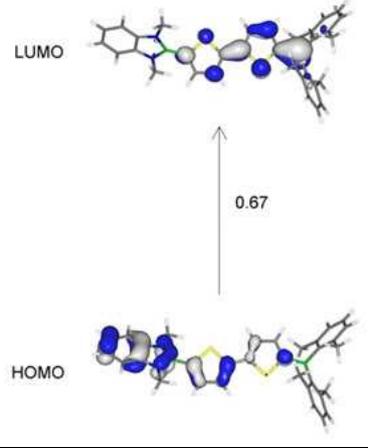
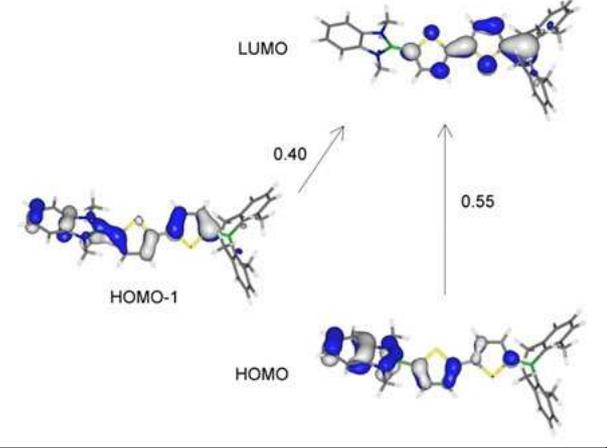
Auffällig ist hingegen, dass der Einbruch der Quantenausbeute in THF bei den thiophenverbrückten Verbindungen (**43**, **44** und **49**) deutlich geringer ausfällt, als bei denen mit Phenylenbrücken (**40**, **41** und **48**). Eine Begründung hierfür könnte darin liegen, dass Thiophensysteme elektronenreicher sind als Phenylsysteme.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.6 Theoretische Berechnungen zu den Verbindungen 40', 41', 43' und 44'

Die im Arbeitskreis MARDER angefertigten DFT- und TD-DFT Rechnungen zu den Verbindungen 40', 41', 43' und 44', werden im Folgenden nur auszugsweise und exemplarisch für ausgewählte Verbindungen diskutiert.

Die Grenzorbitale der Verbindungen 40', 41', 43' und 44' wurden sowohl mit B3LYP/6-31G\*, als auch mit CAM-B3LYP/6-31G\* berechnet. B3LYP ist ein Funktional, das bekannt dafür ist, dass es die Anregungsenergie, besonders bei einem „Charge Transfer“ über größere Distanzen, unterbewertet.<sup>41</sup> Im Gegensatz hierzu haben Untersuchungen zu CAM-B3LYP gezeigt, dass dieses Funktional die Anregungsenergien, speziell bei Übergängen mit „Charge Transfer“ Charakter, besser wiedergibt.<sup>42</sup> In Tabelle 4.2.6 sind die Grenzorbitale und die  $\kappa_{ia}$ -Werte, der Verbindungen 41' und 44' wiedergegeben. Die  $\kappa_{ia}$ -Werte stellen ein Maß für die Beteiligung eines Orbitals am jeweiligen Übergang dar.

	B3LYP	CAM-B3LYP
41'		
44'		

**Tabelle 4.2.6:** Orbitalübergänge Verbindungen 41' und 44' mit den zugehörigen  $\kappa_{ia}$ -Werten der Funktionale B3LYP und CAM-B3LYP.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Molekülorbitale der Funktionale B3LYP und CAM-B3LYP sind identisch. B3LYP liefert für die niedrigste vertikale Anregung sowohl für die Verbindungen **41'**, als auch für Verbindung **44'** jeweils nur einen Übergang, aus dem HOMO, das sich hauptsächlich auf der Benzodiazaboroleinheit befindet in das LUMO, welches größtenteils auf dem  $\pi$ -System und der Dimesitylborylgruppe lokalisiert ist. Im Gegensatz zu B3LYP zeigt CAM-B3LYP neben dem „Charge Transfer“ Übergang aus den HOMO auf dem Benzodiazaborol in das LUMO der Dimesitylborylgruppe und des  $\pi$ -Systems auch andere lokale Übergänge aus dem HOMO-1 bzw. dem HOMO-2. Insgesamt berechnet CAM-B3LYP im Vergleich zu B3LYP einen deutlich geringeren „Charge Transfer“ für die Absorption (vgl. Tab. 4.2.8).

Anhand der Molekülorbitale in Tabelle 4.2.6 zeigt sich, dass bei Verbindung **41'** im Vergleich zu **44'** eine deutlichere Ladungstrennung zwischen HOMO und LUMO vorliegt. Dies steht sehr gut im Einklang mit der höheren solvatochromen Verschiebung von Verbindung **41** ( $\Delta = 3900 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu der von Verbindung **44** ( $\Delta = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ein Vergleich der HOMO Energien der Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** mit ihren Methoxy- und Dimethylaminoanaloga (Tab. 4.2.7) zeigt, wie die bereits diskutierten photophysikalischen Daten, dass die Benzodiazaboroleinheit in ihren Eigenschaften zwischen denen einer Dimethylamino- und einer Methoxygruppe liegt.<sup>39</sup>

	LUMO (eV)	HOMO (eV)	HLG (eV)
<b>40'</b>	-1.77	-5.37	3.60
Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.24	-5.29	4.05
MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.48	-6.00	4.52
<b>41'</b>	-1.83	-5.33	3.50
Me <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.58	-5.06	3.48
MeO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.69	-5.67	3.98
<b>43'</b>	-1.86	-5.40	3.54
Me <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S)BMes' <sub>2</sub>	-1.31	-5.21	3.90
MeO(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S)BMes' <sub>2</sub>	-1.54	-5.80	4.26
<b>44'</b>	-2.11	-5.31	3.20
Me <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.76	-4.86	3.10
MeO(C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> BMes' <sub>2</sub>	-1.90	-5.30	3.40

**Tabelle 4.2.7:** Vergleich der Energien von HOMO, LUMO und HOMO-LUMO-Lücke (HLG) der Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'**.

Die mittels TD-DFT Rechnungen erhaltenen ersten vertikalen Anregungen (Tab. 4.2.8) sind zwar wegen der in Lösung vorhandenen Vibrationsstruktur nicht direkt mit den experimentell bestimmten Werten vergleichbar, dennoch lassen sich hier Tendenzen erkennen.

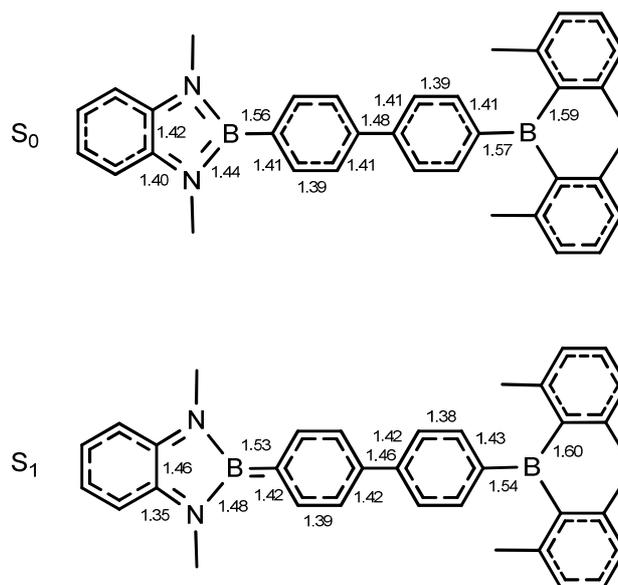
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

	Experimentell (eV)	B3LYP (eV)	Übergang ( $\kappa_{ia}$ )	CAM-B3LYP (eV)	Hauptübergänge ( $\kappa_{ia}$ )
<b>40'</b>	3.78	3.19	HOMO→LUMO (0.69)	4.22	HOMO→LUMO (0.11) HOMO-3→LUMO (0.62) HOMO-4→LUMO (0.22)
<b>41'</b>	3.78	3.19	HOMO→LUMO (0.70)	4.23	HOMO→LUMO (0.27) HOMO-2→LUMO (0.51)
<b>43'</b>	3.60	3.10	HOMO→LUMO (0.69)	4.04	HOMO→LUMO (0.55) HOMO-4→LUMO (0.36)
<b>44'</b>	3.19	2.85	HOMO→LUMO (0.67)	3.57	HOMO→LUMO (0.55) HOMO-1→LUMO (0.40)

**Tabelle 4.2.8:** Ausgewählte TD-DFT Daten der ersten vertikalen Anregung der Funktionale B3LYP und CAM-B3LYP für die Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'**.

Auch wenn die berechneten Werte für die Energie der ersten vertikalen Anregung des Funktionale B3LYP generell niedriger und die des Funktionals CAM-B3LYP höher sind als die experimentell gefundenen Werte, zeigt sich, dass CAM-B3LYP die Tendenzen, bei den Anregungsenergien innerhalb Verbindungen **40**, **41**, **43** und **44** deutlich besser widerspiegelt.

Die Geometrieoptimierungen des ersten angeregten Zustands der Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** mittels B3LYP/6-31G\* und CAM-B3LYP/6-31G\* zeigen, im Vergleich zu den Grundzustandsgeometrien, dass die signifikantesten Änderungen innerhalb der Benzodiazaboroleinheit auftreten. Abbildung 4.2.3 gibt wichtige Bindungslängen des Grundzustands ( $S_0$ ) und des ersten angeregten Zustands ( $S_1$ ) der Verbindung **41'** wieder.



**Abbildung 4.2.3:** Ausgewählte berechnete Bindungslängen des Grundzustands ( $S_0$ ) und des ersten angeregten Zustands ( $S_1$ ) der Verbindung **41'**.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich zur Grundzustandsgeometrie ist in der Geometrie des ersten angeregten Zustands bei den Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** die B-C Bindung um etwa 0.04 Å verkürzt und die B-N Bindung um etwa 0.04 Å gestreckt. Diese Konformationsänderung im angeregten Zustand stellt eine mögliche Erklärung für die großen Stokes Verschiebungen da, die bereits in unpolaren Lösungsmitteln gefunden werden, wenn ein Benzodiazaborol am „Charge Transfer“ beteiligt ist.

Ausgehend von der optimierten Struktur des angeregten Zustandes können hieraus die Emissionsübergänge berechnet werden. Eine Auswahl der auf diese Weise erhaltenen Daten ist in Tabelle 4.2.9 wiedergegeben.

Die Übergänge des ersten angeregten Zustands zeigen ähnliche Tendenzen, wie sie bei den Übergängen aus dem Grundzustand beobachtet werden (vgl. Tab. 4.2.8). Auch hier liegen die Übergangsenergien aus B3LYP-Rechnungen wieder unter und die Übergangsenergien aus CAM-B3LYP-Rechnungen über den experimentellen Daten. Allerdings wird auch hier wieder der Trend innerhalb der Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** von CAM-B3LYP deutlich besser wiedergegeben. Ein gravierender Unterschied zeigt sich nun allerdings in den berechneten Übergängen. Während man mittels CAM-B3LYP für die Anregung mehrere Übergänge erhält, berechnet es für die Emission nun höhere Anteile für den HOMO-LUMO-Übergang, was gleichzeitig einen höheren „Charge Transfer“ Charakter anzeigt und somit sehr gut mit den experimentellen Werten im Einklang steht.

	Experimentell (eV)	B3LYP (eV)	Übergang ( $\kappa_{ia}$ )	CAM-B3LYP (eV)	Hauptübergänge ( $\kappa_{ia}$ )
<b>40'</b>	3.04	2.55	HOMO←LUMO (0.71)	3.46	HOMO←LUMO (0.66) HOMO←LUMO+1 (0.15) HOMO-4 < LUMO (0.13)
<b>41'</b>	3.11	2.55	HOMO←LUMO (0.70)	3.54	HOMO←LUMO (0.54) HOMO-2←LUMO (0.41)
<b>43'</b>	2.83	2.53	HOMO←LUMO (0.71)	3.23	HOMO←LUMO (0.67) HOMO-4←LUMO (0.14)
<b>44'</b>	2.89	2.38	HOMO←LUMO (0.70)	2.96	HOMO←LUMO (0.65) HOMO-1←LUMO (0.25)

**Tabelle 4.2.9:** Ausgewählte TD-DFT Daten der Funktionale B3LYP und CAM-B3LYP für die Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** im ersten angeregten Zustand.

Aus den berechneten Übergangsenergien für die Anregung und die Emission lassen sich nun die Stokes Verschiebungen der Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'** ermitteln (Tab. 4.2.10).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

	Experimentell (eV)	B3LYP (eV)	CAM-B3LYP (eV)
<b>40'</b>	0.67	0.64	0.76
<b>41'</b>	0.72	0.64	0.69
<b>43'</b>	0.67	0.57	0.81
<b>44'</b>	0.33	0.47	0.61

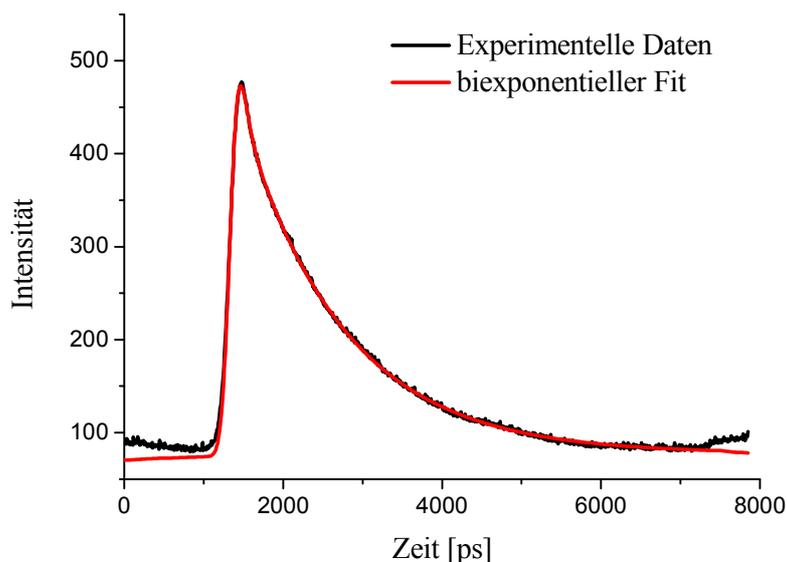
**Tabelle 4.2.10:** Vergleich der experimentellen (in *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) und berechneten Stokes Verschiebungen für die Verbindungen **40'**, **41'**, **43'** und **44'**.

Die Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Stokes Verschiebungen ist für die Verbindungen **40'**, **41'** und **43'** sehr gut. Für Verbindung **44'** zeigt sich eine größere Abweichung, dennoch geben die theoretischen Rechnungen die experimentell bestimmten hohen Stokes Verschiebungen sehr gut wieder. Dieses unterstreicht die These, dass die Konformationsänderung im angeregten Zustand der Grund für die hohen Stokes Verschiebungen in Verbindungen mit Benzodiazaborolsubstituenten ist.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.7 Weitere Untersuchungen zu den Eigenschaften ausgewählter Verbindungen

Die Fluoreszenzlebenszeiten von Verbindung **44** in verschiedenen Lösungsmitteln wurden an einem Pikosekunden-Lasersystem ermittelt. Durch die Messung der zeitlich abklingenden Fluoreszenz kann hieran eine mono- oder biexponentielle Funktion angepasst werden, um die Lebenszeit zu erhalten. Abbildung 4.2.4 zeigt exemplarisch das Diagramm einer solchen Lebenszeitmessung von Verbindung **44** in Chloroform.



**Abbildung 4.2.4:** Ermittlung der Fluoreszenzlebenszeit durch einen biexponentiellen Fit der Verbindung **44** in Chloroform.

Für alle Lösungsmittel außer Cyclohexan (monoexponentiell) wurden an die Messdaten biexponentielle Kurven angepasst, die auf diese Weise berechneten Lebenszeiten von Verbindung **44** sind in Tabelle 4.2.11 dargestellt.

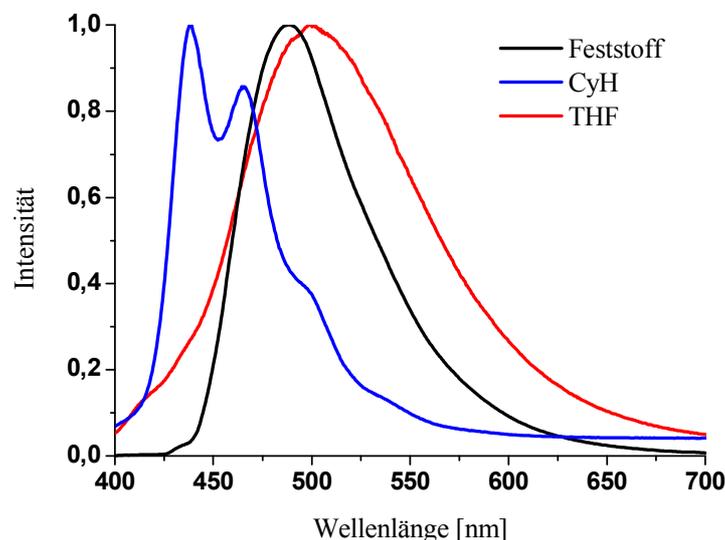
	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Toluol	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
Lebenszeit (ns)	1.83	2.26	1.26	2.40	3.60	1.70 2.04

**Tabelle 4.2.10:** Fluoreszenzlebenszeiten von Verbindung **44** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bei der Messung in Acetonitril werden zwei unterschiedliche Lebenszeiten erhalten, da in Acetonitril zwei Emissionsmaxima gefunden werden (siehe Kap. 4.2.8). Die Lebenszeiten von Verbindung **44** liegen in einem Bereich von  $\tau = 1.26$ -3.60 ns. Diese Werte zeigen, dass es sich bei der Emission aus dem angeregten Zustand um Fluoreszenz handelt. Die Daten zeigen außerdem, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität auch die Lebenszeit steigt. Dies lässt sich auf eine bessere Stabilisierung des angeregten Zustands durch ein polareres Lösungsmittel erklären.

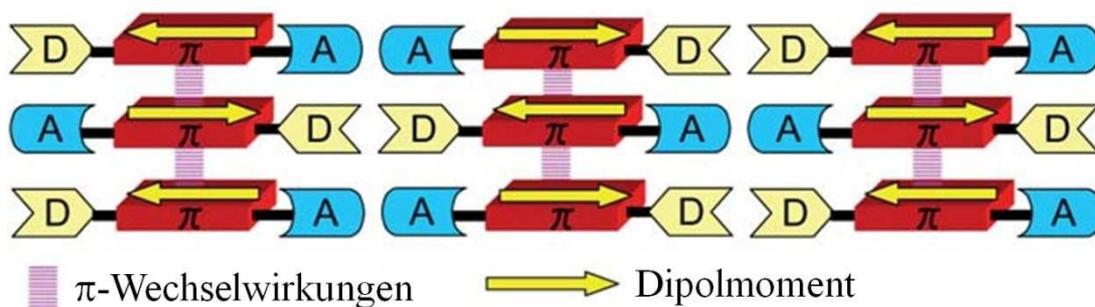
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Eine besondere Eigenschaft zeigt Verbindung **44** im Feststoff. Unerwarteter Weise emittiert Verbindung **44** im Feststoff grünes Licht. Daher wird eine Probe der Substanz mittels Sublimation auf einen Quarzträger aufgebracht und von diesem die Emission gemessen. Abbildung 4.2.5 zeigt die erhaltenen Emissionsspektren von Verbindung **44** in Cyclohexan, THF und im Feststoff.



**Abbildung 4.2.5:** Emissionsspektrum von Verbindung **44** in Cyclohexan, THF und im Feststoff.

Es zeigt sich, dass die Lage des Emissionsmaximums im Feststoff vergleichbar mit der Lage des Emissionsmaximums in THF ist. Die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bei dem Wechsel von Cyclohexan zu THF als Lösungsmittel ist auf die höhere Polarität von THF zurück zu führen. Da der Feststoff ebenfalls eine solche bathochrome Verschiebung aufweist, ist davon aus zu gehen, dass die Moleküle auch im Feststoff eine polare Umgebung haben. Abbildung 4.2.6 zeigt die schematische Darstellung einer  $\pi$ -konjugierten Donor-Akzeptor Verbindung die aufgrund von  $\pi$ -Wechselwirkungen und Dipol-Dipol Wechselwirkungen eine „head-to-tail“ Anordnung einnimmt.<sup>43</sup>



**Abbildung 4.2.6:** Schematische Darstellung der elektronischen Wechselwirkungen im Feststoff.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

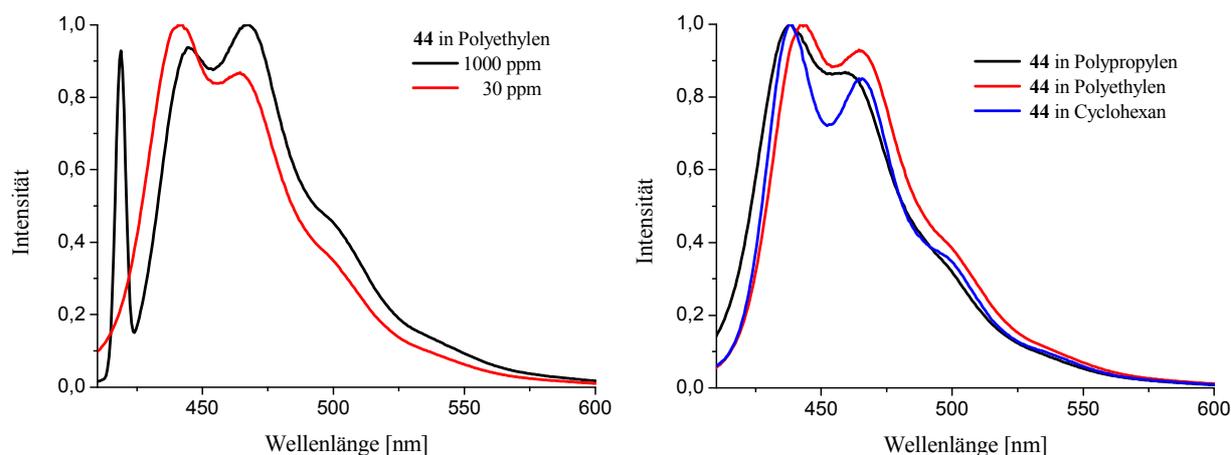
Wird nun ein Molekül angeregt, orientieren sich die Dipolmomente in der Umgebung neu, was zu einer Stabilisierung des angeregten Zustands führt.<sup>44</sup> Durch diese Stabilisierung wird das Emissionsmaximum von Verbindung **44** bathochrom verschoben und es wird Licht grüner Farbe emittiert.

Die Verbindung **44** wurde außerdem von der Firma Henkel<sup>®</sup> mittels eines Extruders in unterschiedlichen Konzentrationen in verschiedene Polymere eingebracht. Abbildung 4.2.7 zeigt zwei Fotografien dieser Polymere bei Tageslicht und unter UV-Bestrahlung.



**Abbildung 4.2.7:** Fotografien von Verbindung **44** in einer Polymermatrix bei Tageslicht (links) und unter UV-Bestrahlung (rechts).

Eine Auswahl der gemessenen Emissionsspektren dieser Polymere ist in Abbildung 4.2.8 wiedergegeben.

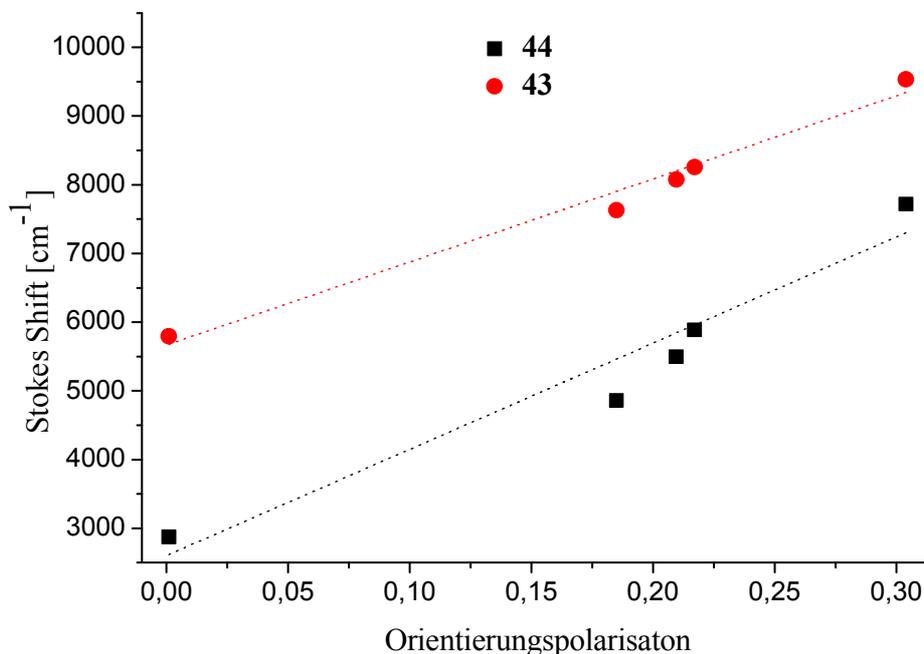


**Abbildung 4.2.8:** Emissionsspektren von Verbindung **44** in unterschiedlichen Konzentrationen in Polyethylen (links) und Emissionsspektren in verschiedenen Polymeren (jeweils 100 ppm) im Vergleich zu Cyclohexan (rechts).

Die Emissionsspektren zeigen, dass die Lage der Emissionsmaxima sowohl von der Konzentration, als auch von der Art des umgebenden Polymeres unabhängig ist. Aufgrund von Reabsorptionseffekten verändert sich lediglich das Intensitätsverhältnis der Bandenstruktur. Die Lage der Emissionsmaxima von Verbindung **44** ist in Polyethylen, Polypropylen und Cyclohexan identisch, da die Polymermatrix so wie Cyclohexan eine unpolare Umgebung darstellt. Dieses Verhalten unterstreicht die obige These, dass die Emission von grünem Licht auf die polare Umgebung im Feststoff zurückzuführen ist.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Übergangsdipolmomente der Verbindungen **43** und **44** lassen sich durch das Lippert-Mataga-Modell bestimmen. Hierbei werden die Stokes Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die jeweilige Orientierungspolarisation des Lösungsmittels aufgetragen (Abb. 4.2.9).



**Abbildung 4.2.9:** Auftragung des Stokes Shift gegen die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels für die Verbindungen **43** und **44**.

Die lineare Regression der Werte liefert die Steigung der Geraden aus der sich zusammen mit dem Radius<sup>33</sup> das Übergangsdipolmoment ( $\Delta\mu$ ) bestimmen lässt (vgl. Kap. 4.1.5). Tabelle 4.2.11 zeigt die daraus erhaltenen experimentellen und auch die mittels B3LYP und CAM-B3LYP berechneten Übergangsdipolmomente.

	$m$ [cm <sup>-1</sup> ]	$r$ [Å]	$\Delta\mu$ [D] Experimentell	$\Delta\mu$ [D] B3LYP	$\Delta\mu$ [D] CAM-B3LYP
<b>43</b>	13486	5.37	14.4	17.4	10.6
<b>44</b>	15291	6.15	18.8	19.6	5.6

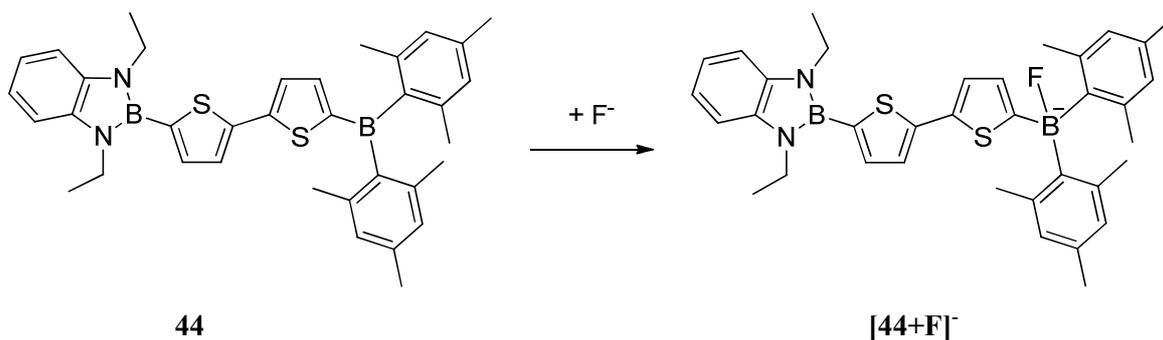
**Tabelle 4.2.11:** Steigung ( $m$ ), Radius ( $r$ ), experimentelle und berechnete Übergangsdipolmomente ( $\Delta\mu$ ) der Verbindungen **43** und **44**.

Es zeigt sich, dass die Verbindungen **43** und **44** sehr hohe Übergangsdipolmomente ( $\Delta\mu = 14.4$ - $18.8$  D) aufweisen, und dass diese Werte recht gut mit den von B3LYP berechneten Werte übereinstimmen.

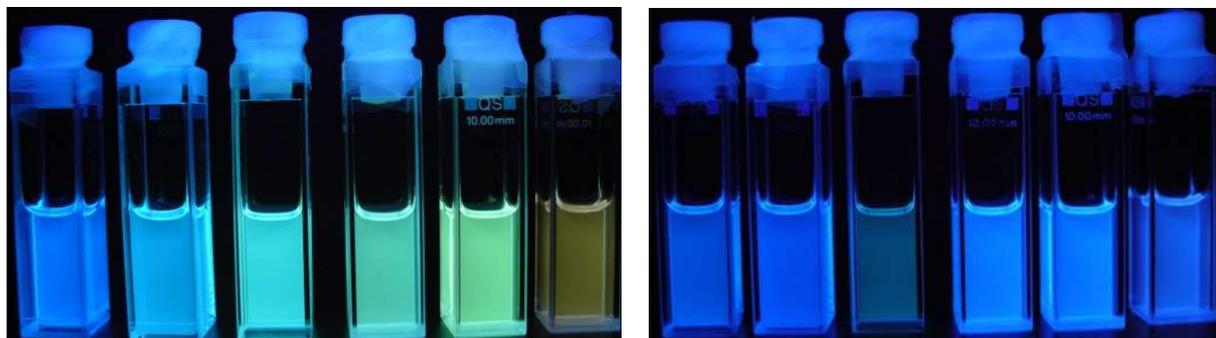
### 4.2.8 Solvatochromie und Komplexbildung mit Fluoridionen

Der interne „Charge Transfer“ in einem Molekül erfolgt im Allgemeinen von der Donorgruppe zur Akzeptoreinheit. Dies äußert sich dann in einer intensiven Solvatochromie. Moleküle, die ein dreifach koordiniertes Boratom beinhalten, können mit Fluoridionen Addukte bilden. Besonders gut für die Komplexbildung mit Fluoridionen eignet sich die Dimesitylborylgruppe.<sup>45</sup>

Auch Verbindung **44** bildet mit stöchiometrischen Mengen Tetrabutylammoniumfluorid ein stabiles Addukt  $[44+F]^-$ .



Die Zugabe von Fluoridionen hat eine sehr eindrucksvolle Veränderung der Emission von Verbindung **44** zur Folge (Abb. 4.2.10).

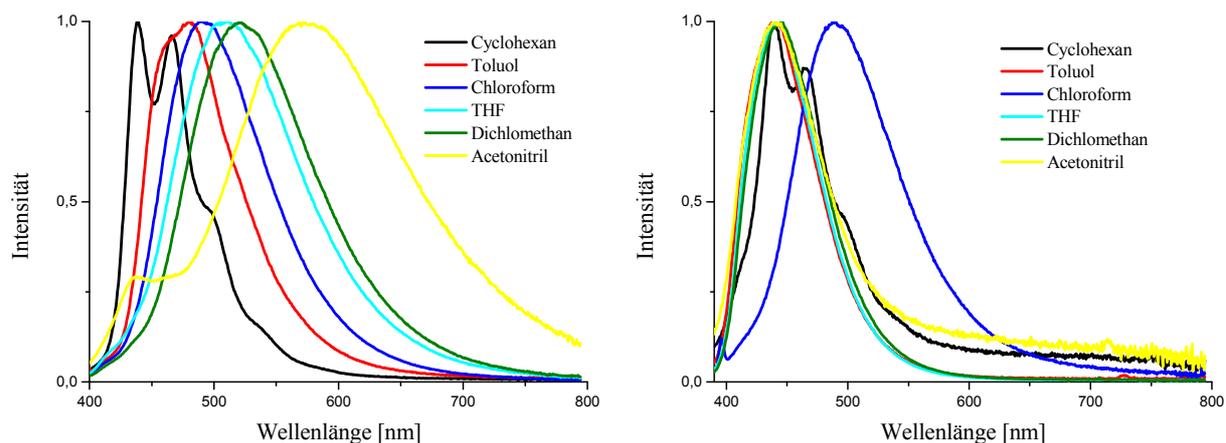


**Abbildung 4.2.10:** Photographien der Verbindung **44** vor (links) und nach (rechts) der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid in verschiedenen Lösungsmitteln, v.l.n.r.:  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ , Tol,  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Diese Veränderung in der Emission zeigt sich ebenfalls deutlich anhand der Lage der Emissionsmaxima (Abb. 4.2.11).

Verbindung **44** zeigt vor der Zugabe der Fluoridionen eine intensive Solvatochromie (Abb. 4.2.11 links), die durch den internen „Charge Transfer“ vom Benzodiazaborol zur Dimesitylborylgruppe hervorgerufen wird. In Acetonitril ist eine Schulter bei  $\lambda = 440$  nm zu erkennen, diese ist auf die Zersetzung der Verbindung unter UV-Belichtung in Acetonitril zurückzuführen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.2.11:** Emissionsspektren der Verbindung **44** vor (links) und nach (rechts) der Zugabe von Fluoridionen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nach der Zugabe liegt das Emissionsmaximum von  $[44+F]^-$  in allen Lösungsmitteln in einem Bereich von  $\lambda = 434\text{-}439\text{ nm}$ . Eine Ausnahme stellt hier das Chloroform dar. Die Lage des Emissionsmaximums verändert sich in Chloroform auch bei der Zugabe eines Überschusses Tetrabutylammoniumfluorid (ca. 5 äq.) nicht. Dies legt die Vermutung nahe, dass in Chloroform eine Reaktion des Tetrabutylammoniumfluorids mit dem Lösungsmittel stattfindet.

In Tabelle 4.2.12 ist eine Auswahl der photophysikalischen Daten wiedergegeben, die bei der Aufnahme von UV-Vis- und Emissionsspektren, vor und nach der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF), in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten werden.

	<b>44</b>			$[44+F]^-$		
	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	389	439	2700	377	439	3300
Tol	394	469	4000	357	434	4600
CHCl <sub>3</sub>	392	486	5000	392	484	4700
THF	393	501	5600	363	437	4500
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	393	512	6000	361	439	4700
CH <sub>3</sub> CN	390	558	8000	357	436	4900

**Tabelle 4.2.12:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **44** und  $[44+F]^-$ .

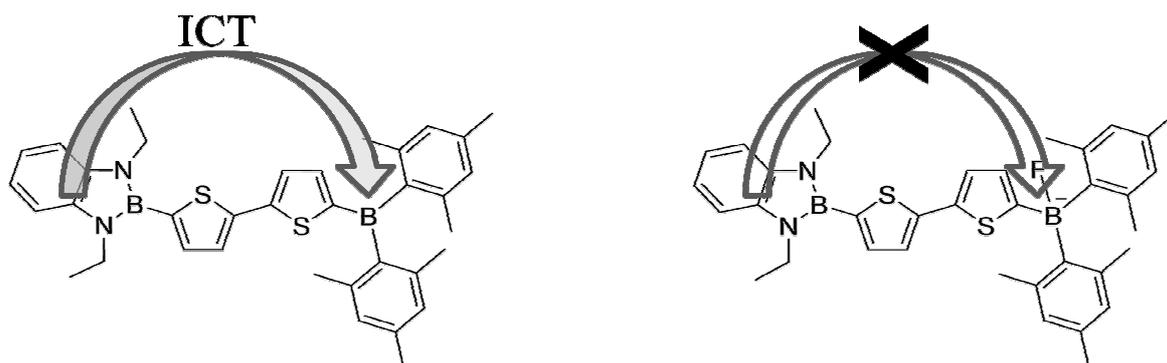
Der Stokes Shift von Verbindung **44** zeigt eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan liegt er bei  $\tilde{\nu} = 2700\text{ cm}^{-1}$  und steigt dann im polaren Acetonitril bis auf  $\tilde{\nu} = 8000\text{ cm}^{-1}$  an. Bei Verbindung  $[44+F]^-$  fehlt diese stark ausgeprägte Solvatochromie. Der Stokes Shift von  $[44+F]^-$  liegt in den Lösungsmitteln Toluol, THF, Dichlormethan und Acetonitril in einem Bereich von  $\tilde{\nu} = 4500\text{-}4900\text{ cm}^{-1}$  (Der Wert in

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Cyclohexan wird hier nicht berücksichtigt, da hier die Lage des Absorptionsmaximums deutlich von den anderen Absorptionsmaxima abweicht).

Die Abwesenheit einer solvatochromen Verschiebung in  $[44+F]^-$  zeigt an, dass der angeregte Zustand des Moleküls keine signifikante Polarität aufweist.

Durch die Adduktbildung mit einem Fluoridion wird das  $p_z$ -Orbital des Boratoms besetzt und die Dimesitylborylgruppe kann in Verbindung  $[44+F]^-$  nicht mehr als Akzeptor fungieren, wodurch auch kein Interner „Charge Transfer“ mehr stattfinden kann (Abb. 4.2.12).

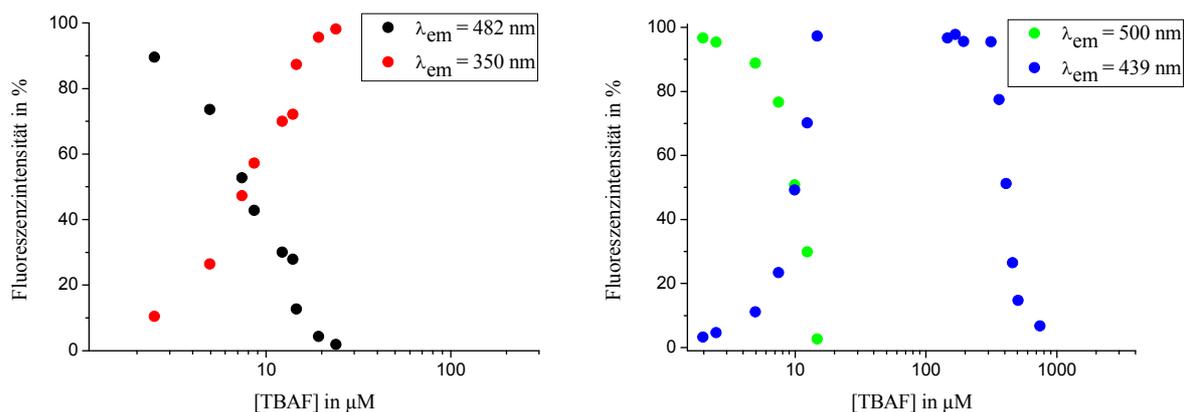


**Abbildung 4.2.12:** Interner „Charge Transfer“ (ICT) vom Diazaborol zur Dimesitylborylgruppe in **44** (links) und in  $[44+F]^-$  (rechts).

Obwohl in Verbindung  $[44+F]^-$  kein „Charge Transfer“ mehr stattfinden kann, zeigt die Verbindung immer noch eine Emission im UV-Bereich. Die ist auf einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang innerhalb der Dithiopheneinheit zurückzuführen.

Um die Komplexbildungskonstante der Verbindungen **43** und **44** mit Fluoridionen zu bestimmen wird jeweils eine  $10\ \mu\text{M}$  Lösung der Verbindungen schrittweise mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF versetzt. Abbildung 4.2.13 zeigt eine Auftragung der Fluoreszenzintensität der Verbindungen **43** und **44**, mit ihren jeweiligen Fluoridaddukten ( $[43+F]^-$  und  $[44+F]^-$ ) gegen die Fluoridkonzentration.

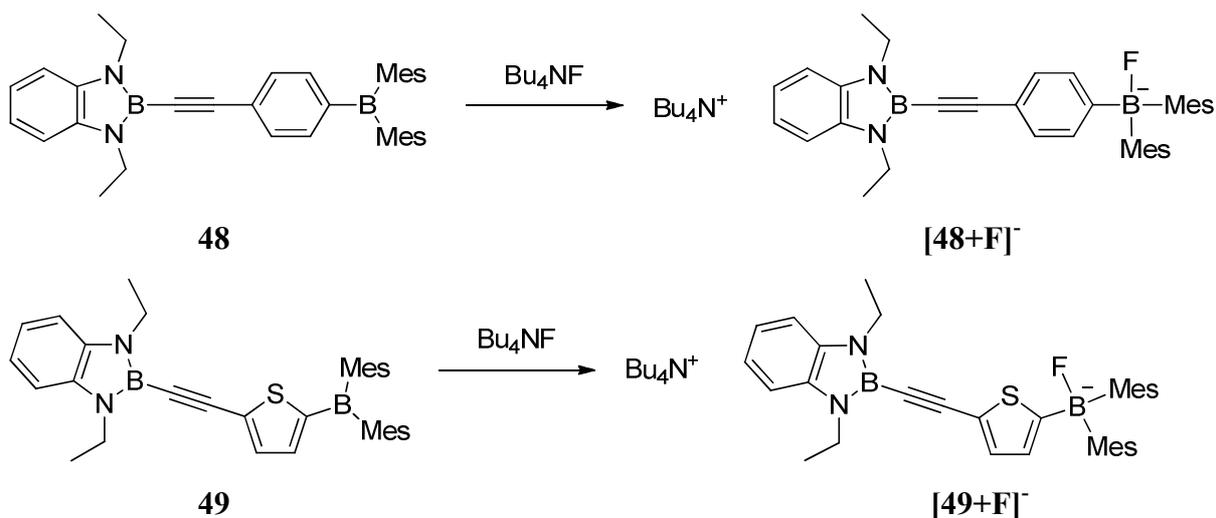
## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.2.13:** Titrationskurve einer 10  $\mu\text{M}$ -Lösung von **43** (links) und **44** (rechts) mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF.

Es zeigt sich, dass die langwellige Emission sehr effektiv durch eine äquimolare Menge Fluoridionen gelöscht wird. Daher kann für die Verbindungen **43** und **44**, wie auch schon bei anderen Verbindungen, die eine Dimesitylborylgruppe enthalten, keine Komplexbildungskonstante bestimmt werden.<sup>46</sup> Bei Verbindung **44** ist nach der Zugabe von etwa 60 Äquivalenten Fluoridionen die Emission bei  $\lambda = 439$  nm nicht mehr zu detektieren. Die Adduktbildung zwischen der Diazaboroleinheit und einem Fluoridionen sorgt hier für die vollständige Auslöschung der Emission.

Analog zu Verbindung **44** zeigen auch die Verbindungen **48** und **49** eine hohe Sensitivität gegenüber Fluoridionen. Bei der Zugabe von stöchiometrischen Mengen TBAF, bildet das Fluoridion selektiv mit der Dimesitylborylgruppen der Verbindungen **48** und **49** stabile Addukte.



Da die Verbindungen **48** und **49** am Boratom der Benzodiazaborolgruppe eine Acetyleneinheit tragen neigen sie unter UV-Bestrahlung deutlich schneller zu Zersetzungsreaktionen. Da die Fluoridzugabe in Chloroform außerdem zu keiner

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Veränderung in den Emissionsspektren führt wird in den Tabellen 4.2.13 und 4.2.14 auf die Wiedergabe der photophysikalischen Daten, der Verbindungen **48** und **49** in Chloroform und Acetonitril, verzichtet.

	<b>48</b>			<b>[48+F]<sup>-</sup></b>		
	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	342	401/421	3700/4900	308	338/353/366	2900/4100/5200
Tol	343	458	6600	310	360	3700
THF	342	503	9100	310	393	6400
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	511	9200	312	399	5700

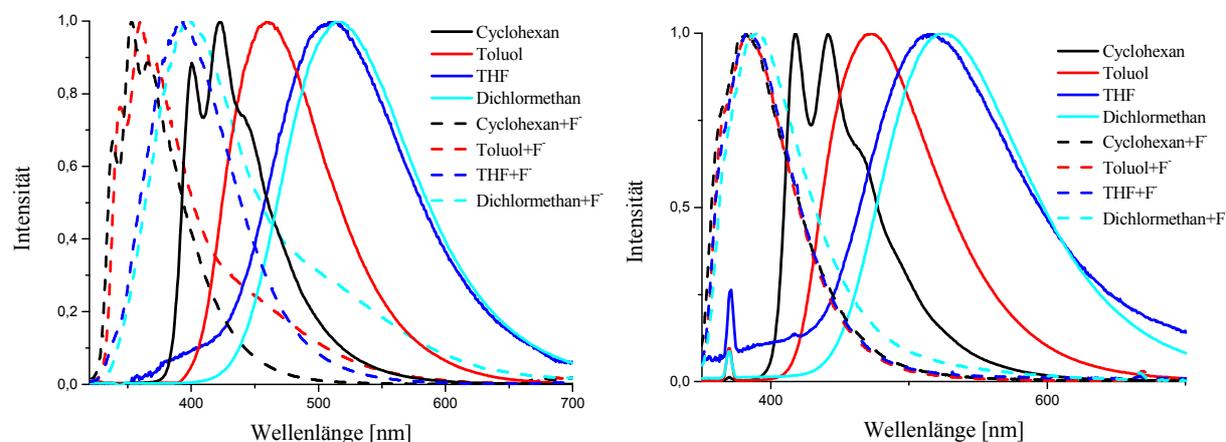
**Tabelle 4.2.13:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **48** und **[48+F]<sup>-</sup>**.

Die Verbindungen **48**, **[48+F]<sup>-</sup>** und **49** weisen in Cyclohexan eine Bandenstruktur auf, weshalb für sie jeweils mehrere Emissionsmaxima und Stokes Verschiebungen angegeben sind.

	<b>49</b>			<b>[49+F]<sup>-</sup></b>		
	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	374	418/441	3000/4100	331	382	3900
Tol	369	473	5900	334	384	4000
THF	371	516	7600	334	384	3900
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	370	525	7900	334	390	4300

**Tabelle 4.2.14:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **49** und **[49+F]<sup>-</sup>**.

Während die Verbindungen **48** und **49** noch eine deutliche Solvatochromie aufweisen, tritt diese in den Fluoridaddukten **[48+F]<sup>-</sup>** und **[49+F]<sup>-</sup>** nicht mehr auf (vgl. Abb. 4.2.14). Dennoch zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Fluoridaddukten **[48+F]<sup>-</sup>** und **[49+F]<sup>-</sup>**.

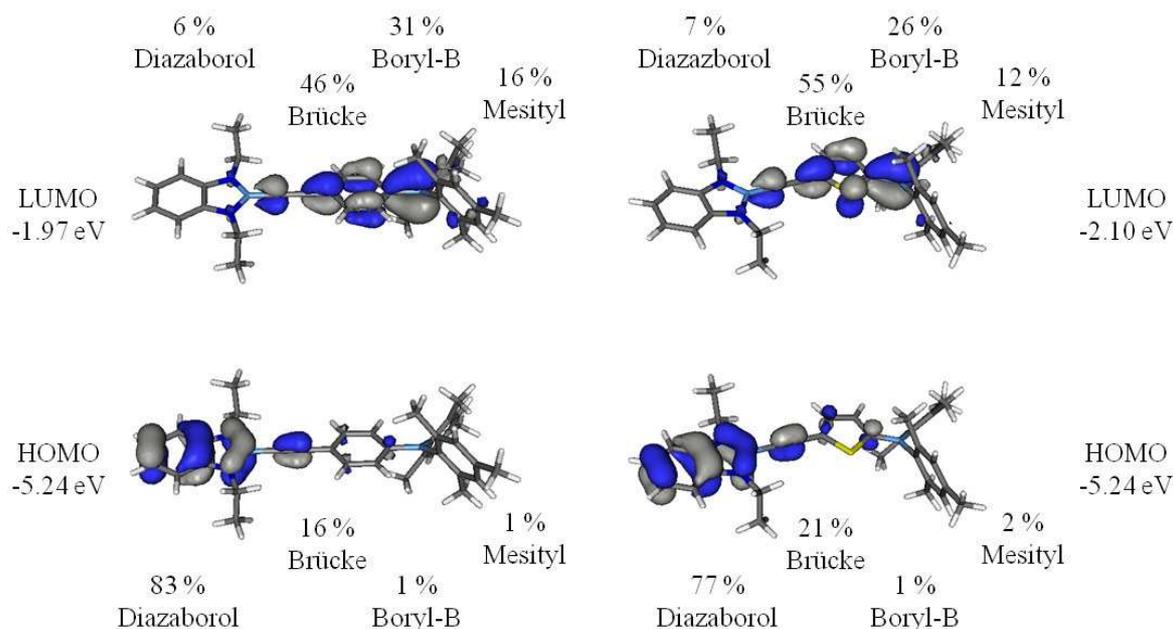


**Abbildung 4.2.14:** Emissionsspektren der Verbindungen **48** (links) und **49** (rechts) jeweils vor und nach der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Während bei Verbindung **[49+F]** in allen vier Lösungsmitteln das Emissionsmaximum nahezu an derselben Stelle ( $\lambda = 333\text{-}334\text{ nm}$ ) liegt, zeigt die Lage der Emissionsmaxima von **[48+F]** noch eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit ( $\lambda = 360\text{ nm}$  in Toluol und  $\lambda = 399\text{ nm}$  in Dichlormethan). Diese unterschiedlichen Befunde werden durch die berechneten Molekülorbitale erklärt.

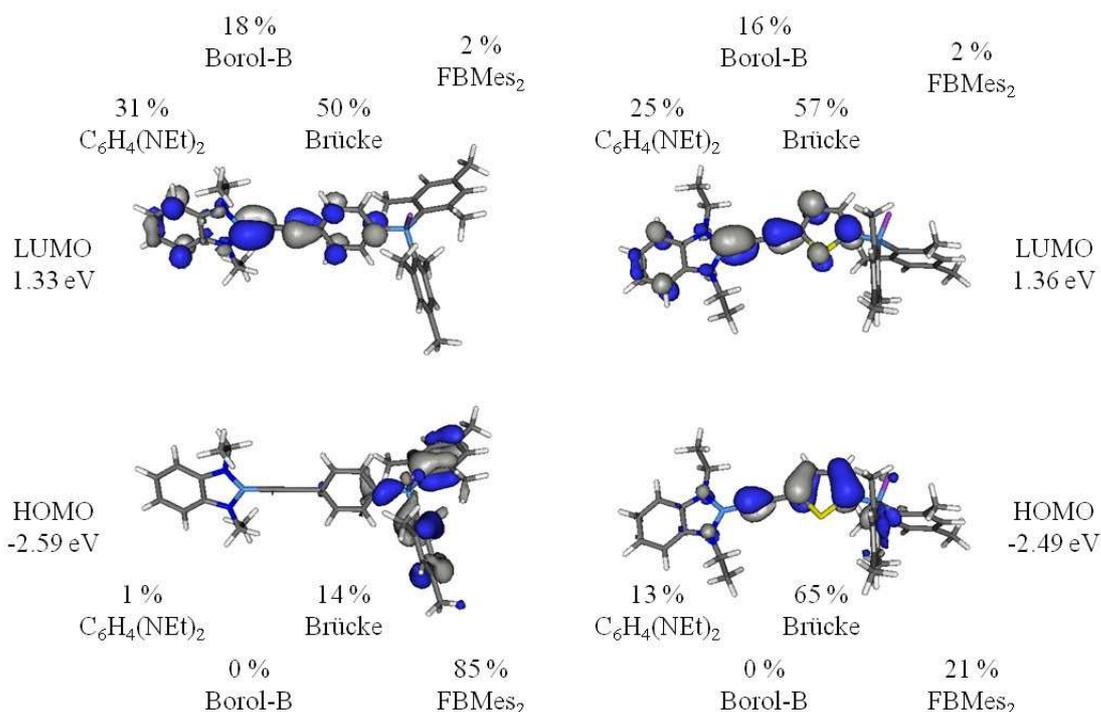
Bei den Verbindungen **48** und **49** ist das HOMO jeweils auf dem Benzodiazaborol und das LUMO größtenteils auf dem  $\pi$ -System und der Brücke lokalisiert (Abb. 4.2.15).



**Abbildung 4.2.15:** Grenzorbitale der Verbindungen **48** (links) und **49** (rechts).

Analog zu den photophysikalischen Daten zeigen auch die Grenzorbitale beim HOMO-LUMO-Übergang einen deutlichen „Charge Transfer“ Charakter an. Bei Verbindung **49** ist die Beteiligung der Brücke sowohl im HOMO, als auch im LUMO größer als bei Verbindung **48**, was sich in einer geringeren Ladungsverschiebung äußert. Dieses erklärt sehr gut die geringere Solvatochromie in **49** im Vergleich zu **48**.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



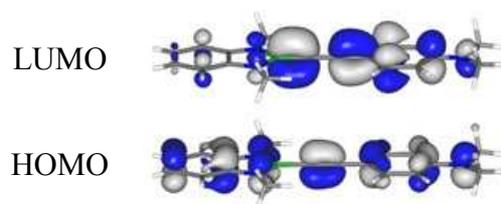
**Abbildung 4.2.16:** Grenzorbitale der Verbindungen **[48+F]⁻** (links) und **[49+F]⁻** (rechts).

In den Fluoridaddukten **[48+F]⁻** und **[49+F]⁻** ist die Lage der Grenzorbitale völlig verändert (Abb. 4.2.16). Die Grenzorbitale, aber vor allem das HOMO, liegen nun deutlich höher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die ehemals elektronenziehende Gruppe durch die Addition eines Fluoridatoms zu einem elektronenreichen Fragment wird. Das HOMO liegt in den Fluoridaddukten **[48+F]⁻** und **[49+F]⁻** nun nicht mehr auf der Benzodiazaboroleinheit, sondern bei **[48+F]⁻** hauptsächlich der Fluoroboratgruppe und bei **[49+F]⁻** größtenteils auf der Brücke. Da sich das LUMO der Verbindung **[49+F]⁻** auch überwiegend auf der Brücke lokalisiert ist, handelt es sich hier um einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang. Dieser lokale  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ist auch für die Abwesenheit der Solvatochromie bei Verbindung **[49+F]⁻** verantwortlich. In Verbindung **[48+F]⁻** ist die Überlappung von HOMO und LUMO jedoch gering. Hier wird die stärkste Anregung für den Übergang aus dem HOMO-2 in das LUMO gefunden, da das HOMO-2 einen größeren Anteil auf der Brücke hat.

Bei Verbindung **[48+F]⁻** ist zwar ebenfalls ein großer Teil des LUMO auf der Brücke lokalisiert (50%), aber es befindet sich ebenfalls ein beträchtlicher Teil auf der Benzodiazaboroleinheit (31% auf dem Diethylphenylendiaminteil und zusätzlich 18% auf dem Boratom der Diazaboroleinheit). Eine ähnliche Situation wurde bisher nur bei Verbindung **LVI** beobachtet, bei der das Boratom der Diazaboroleinheit durch den starken Donor Dimethylamin in die Akzeptorrolle gezwungen wird (Abb. 4.2.17).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---



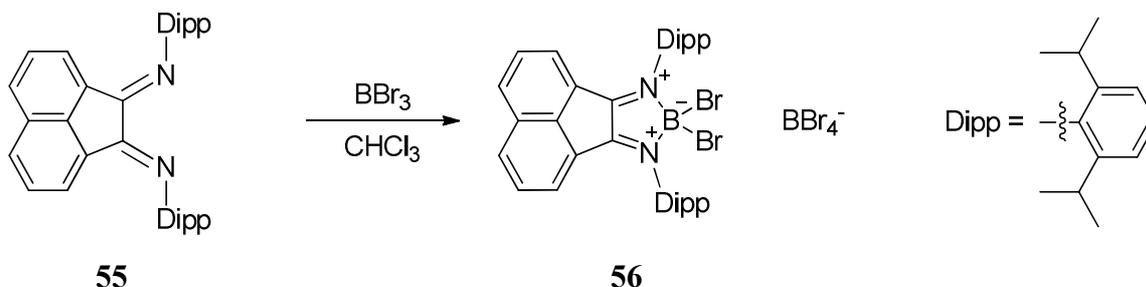
**Abbildung 4.2.17:** Grenzorbitale der Verbindungen LVI.

In Verbindung LVI ist das LUMO zu 12% auf dem Boratom und zu 14% auf dem Diethylphenylendiaminteil der Benzodiazaboroleinheit lokalisiert. Diese Werte liegen deutlich unterhalb von denen der Verbindungen [48+F]<sup>-</sup> und [49+F]<sup>-</sup> was den Donor-Charakter der Dimesitylfluoroboratgruppe im Vergleich zur Dimethylaminogruppe unterstreicht.

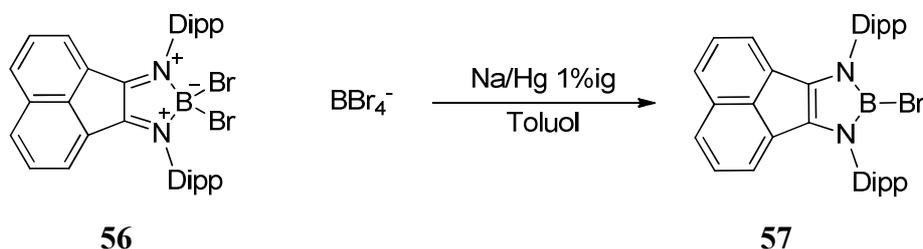
### 4.3 Synthese und Eigenschaften neuer Diazaborolsysteme

#### 4.3.1 Synthese und Eigenschaften der neuen Verbindungen 56, 57 und 61-66

Bei der Umsetzung des Diimins **55** mit Bortribromid in Chloroform bei Raumtemperatur fallen nach kurzer Zeit weinrote Kristalle des Boroliums Salzes **56** aus.

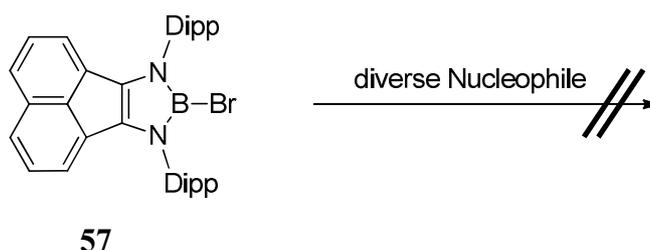


Andere Boroliums Salze werden im Allgemeinen in *n*-Hexan oder *n*-Pentan als Lösungsmittel dargestellt. Dies ist allerdings bei der Synthese von **56** nicht möglich, da sowohl **55** als auch **56** in Alkanen unlöslich sind. Bei der Reduktion des Boroliums Salzes **56** zum Diazaborol **57** wird Toluol als Medium verwendet, da das Produkt **57** in *n*-Hexan kaum löslich ist.



Verbindung **57** wird nach Kristallisation aus Toluol in Form dunkelroter Kristalle erhalten. Da alle anderen bromsubstituierten Diazaborole farblos sind, ist die intensive Farbe von **57** auf einen Absorptionsprozess im Acenaphthenring zurückzuführen.

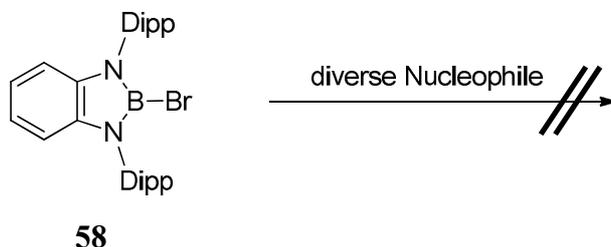
Bromsubstituierte (Benzo)Diazaborole lassen sich im Allgemeinen gut mit Nucleophilen in einer Vielzahl von Lösungsmitteln umsetzen. Verbindung **57** stellt hier allerdings eine besondere Ausnahme dar.



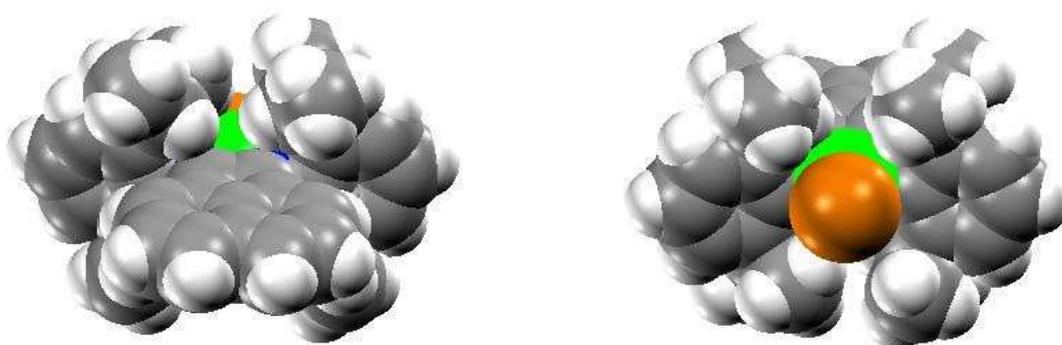
#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Substitution des Bromatoms in Verbindung **57** gelingt weder mit Lithiumorganyle von (Hetero-)Aromaten noch mit Litiumacetyliden oder Lithiumdimethylamid.

Analoge Beobachtungen werden auch bei der Umsetzung von Verbindung **58** mit Nucleophilen gemacht. Auch hier gelingt es nicht das Bromatom zu substituieren.<sup>47</sup>

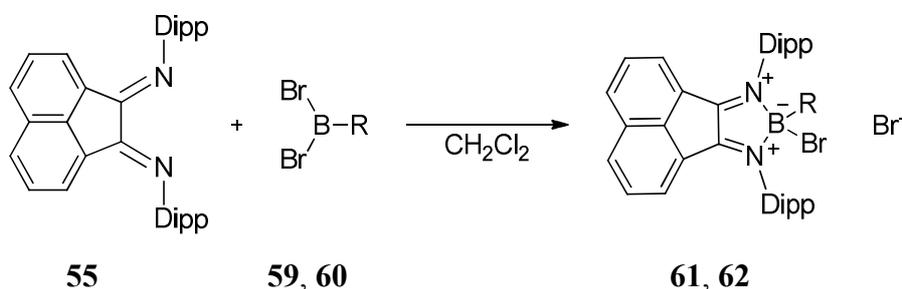


Diese Reaktivität ist auf die sterisch anspruchsvollen Diisopropylphenylreste an den Stickstoffatomen zurückzuführen. Das Kalottenmodell der erhaltenen Einkristalle verdeutlicht die sterische Abschirmung des Boratoms durch die Isopropylreste, aufgrund derer keine Addition der Nucleophile an das Boratom stattfinden kann (Abb. 4.3.1).



**Abbildung 4.3.1:** Kalottenmodell der Verbindung **57** aus unterschiedlichen Perspektiven.

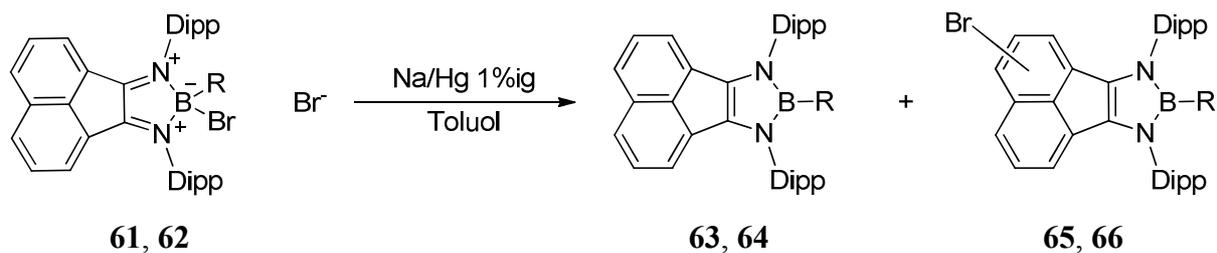
Die Umsetzung von Verbindung **55** mit (Hetero-)Aromaten die eine Dibromborylgruppe (**59**, **60**) tragen führt ebenfalls zu der Bildung von Boroliumsalzen (**61**, **62**).



	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>62</b>
R =	phenyl	2-thienyl	phenyl	2-thienyl

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

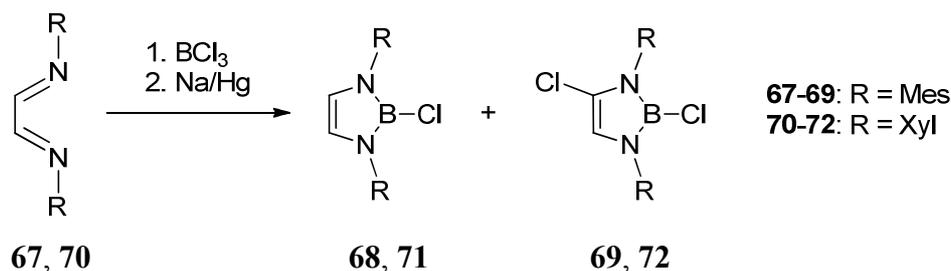
Wie die Verbindung **56** sind auch die Verbindungen **61** und **62** weinrot.



	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63, 65</b>	<b>64, 66</b>
R =	phenyl	2-thienyl	phenyl	2-thienyl

Die Reduktion der Verbindungen **61** und **62** mit Natriumamalgam führt zwar zu den erwarteten Produkten **63** und **64**, allerdings enthält das Rohprodukt dieser Reaktionen auch etwa 50% der Nebenprodukte **65** und **66**. Diese Nebenprodukte könne weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch eine Säulenchromatographie vollständig abgetrennt werden.

Diese Halogenierung des Rückgrats, stellt eine Nebenreaktion dar, die ebenfalls bei der Umsetzung der Diimine **67** und **70** mit Bortrichlorid und anschließender Reduktion auftritt.<sup>48</sup>



Die Absorptionsspektren von den Mischungen der Verbindungen **63**, **65** und **64**, **66** zeigen jeweils zwei Absorptionsmaxima. Das erste Absorptionsmaximum der Verbindungen **63**, **65** liegt bei  $\lambda = 324$  nm und bei den Verbindungen **64**, **66** bei  $\lambda = 323$  nm. Außerdem zeigt sich bei den Verbindungen **63**, **65** und **64**, **66** ein zweites sehr breites Absorptionsmaximum von  $\lambda = 450-600$  nm, welches auch für die dunkelrote Farbe der Verbindungen verantwortlich ist. Da bei den Verbindungen **63**, **65** und **64**, **66** keine Fluoreszenz detektiert wird, können für dies Verbindungen auch keine Stokes Verschiebungen oder solvatochrome Verschiebungen bestimmt werden. Ohne diese Daten ist eine Beurteilung der Donoreigenschaften dieser Verbindungen nur schwer möglich, daher wird auf die vollständige Trennung und auf die Synthese weiterer Verbindungen dieses Typs verzichtet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.2 NMR-Daten der Verbindungen 56, 57 und 63-66

Die NMR-Daten der Verbindungen **56**, **57** und **63-66** zeigen sehr charakteristische Verschiebungen in den  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 4.4.1).

	<b>56</b>	<b>57</b>	<b>63, 65</b>	<b>64, 66</b>
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta$ [ppm]	-24.4, 4.8	22.3	28.1	26.1

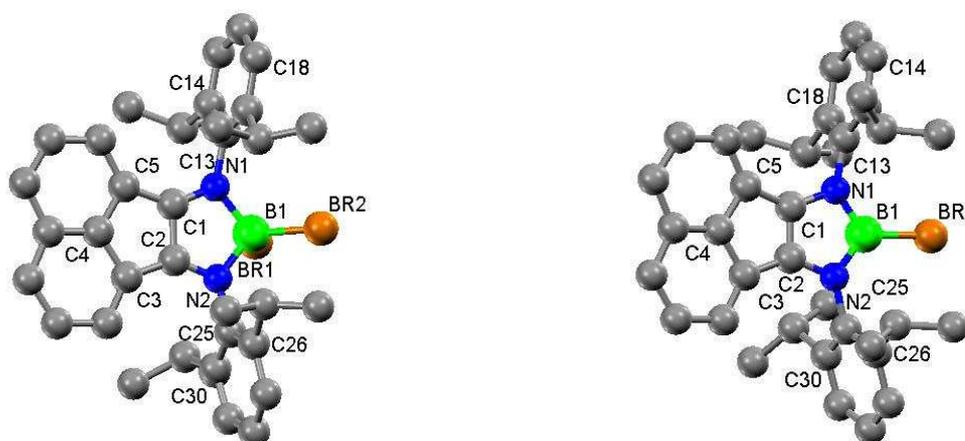
**Tabelle 4.3.1:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **56**, **57** und **63-66**.

Für Verbindung **56** werden im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale detektiert. Das Signal bei  $\delta = -24.8$  ppm kann dem  $(\text{BBr}_4)^-$ -Ion zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta = 4.8$  ppm wird durch das Boratom im Boroliums Salz hervorgerufen und weist somit eine analoge Verschiebung zu literaturbekannten Boroliumsalzen auf.<sup>49</sup>

Die Verschiebung des  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals der Verbindung **57** liegt mit  $\delta = 22.3$  ppm deutlich näher bei dem des 2-Brombenzodiazaborols **23** ( $\delta = 22.8$  ppm) als bei denen von 2-Bromdiazaborolen ( $\delta = 16.2$ - $18.2$  ppm).<sup>50</sup> Für die Verbindungen **63**, **65** ( $\delta = 28.1$  ppm) und **64**, **66** ( $\delta = 26.1$  ppm) wird jeweils nur ein Signal im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert. Ihre Verschiebung entspricht der anderer bereits diskutierter Benzodiazaborole, die einen Phenyl- oder Thiophenrest tragen.

### 4.3.3 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 56 und 57

Abbildung 4.3.2 zeigt die Strukturen der Verbindungen **56** und **57** im Einkristall, wobei das Gegenion  $(\text{BBr}_4)^-$  der Verbindung **56** nicht dargestellt ist.



**Abbildung 4.3.2:** Strukturen der Verbindungen **56** (links) und **57** (rechts) im Kristall.

Eine Auswahl der Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **56** und **57** sind in den Tabellen 4.3.2 und 4.3.3 wieder gegeben.

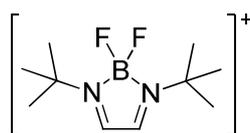
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Bindungslängen [Å]	<b>56</b>	<b>57</b>
C(1)–N(1)	1.291(3)	1.395(2)
C(2)–N(2)	1.292(3)	1.399(2)
N(1)–C(13)	1.465(3)	1.438(2)
N(2)–C(25)	1.463(3)	1.438(2)
C(1)–C(2)	1.482(3)	1.364(2)
N(1)–B(1)	1.602(2)	1.431(2)
N(2)–B(1)	1.603(3)	1.428(2)
B(1)–Br(1)	1.998(3)	1.914(2)
B(1)–Br(2)	1.970(3)	

**Tabelle 4.3.2:** Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **56** und **57**.

In der Einheitszelle von Verbindung **56** befinden sich ein Dibromdiazaborolium-Kation und ein  $\text{BBr}_4^-$ -Anion, wobei keine bindenden Kontakte zwischen ihnen vorliegen. Der kürzeste Abstand zwischen dem  $\text{BBr}_4^-$ -Ion und dem Kation beträgt 3.231 Å (Br(4)–H(33)). Die Heterocyclen in **56** und **57** sind planare Fünfringe mit einer Winkelsumme von 539.12° (**56**) und 539.97° (**57**). Die B(1)–Br(1) und B(1)–Br(2) Abstände in Verbindung **57** sind mit 1.998(3) Å und 1.970(3) Å geringfügig kürzer als im  $\text{BBr}_4^-$ -Anion (im Mittel 2.020 Å).

Im Gegensatz hierzu ist die Bindung B(1)–Br(1) in **57** mit 1.914(2) Å signifikant verkürzt und liegt im Bereich der bromsubstituierten Diazaborole **84** und **96** (vgl. Kap. 4.3.6 und 4.4.2). Die Bor-Stickstoff Bindungen N(1)–B(1) (1.602(2) Å) und N(2)–B(1) (1.603(3) Å) sind mit denen im Boroliumkation **73** (N(1)–B(1) 1.607(3) und N(2)–B(1) 1.611(3) Å) gut vergleichbar.<sup>51</sup>



**73**

Die endocyclischen C-N-Bindungslängen C(1)–N(1) und C(2)–N(2) entsprechen mit 1.291(3) und 1.292(3) Å Doppelbindungen, die für cyclische Ketiminoborane charakteristisch sind.<sup>52</sup>

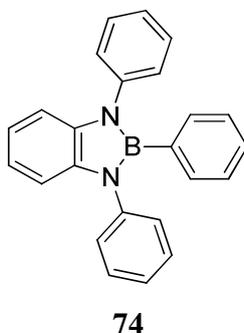
In Verbindung **57** entsprechen sowohl die Bor-Stickstoff Bindungen N(1)–B(1) (1.431(2) Å) und N(2)–B(1) (1.428(2) Å) denen anderer 1,3,2-Diazaborole (1.40-1.45 Å) liegen. Gleiches gilt auch für die C-N-Abstände. Die Bindungslänge C(1)–C(2) von 1.482(3) Å in **56** ist mit einer Einfachbindung, die in Verbindung **57** (1.364(2) Å) mit einer C-C-Doppelbindung vereinbar.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Bindungswinkel [°]	<b>56</b>	<b>57</b>
C(1)–N(1)–C(13)	120.8	121.8
C(2)–N(2)–C(25)	120.5	124.6
C(13)–N(1)–B(1)	129.8	132.2
C(15)–N(2)–C(25)	130.2	129.5
Torsionswinkel [°]		
C(1)–N(1)–C(13)–C(14)	87.4	88.6
C(2)–N(2)–C(25)–C(30)	86.2	83.5

**Tabelle 4.3.3:** Ausgewählte Bindungswinkel der Verbindungen **56** und **57**.

Für die Bindungswinkel C(1)–N(1)–C(13) und C(2)–N(2)–C(25) werden in den Verbindungen **56** und **57** Werte zwischen 120.5° und 124.6° gemessen, was gut mit der Situation im Diazaborol **74** vergleichbar ist (C(1)–N(1)–C(7) und C(2)–N(2)–C(13) 122.1°).<sup>53</sup>

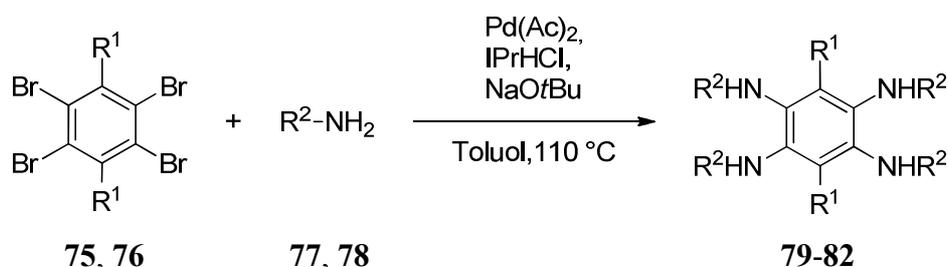


Die Torsionswinkel C(1)–N(1)–C(13)–C(14) und C(2)–N(2)–C(25)–C(30) in den Verbindungen **56** und **57** liegen zwischen 83.5° und 88.6° und sind somit deutlich größer, als die in **74** (54.0° und 72.9°), was den sterischen Anspruch der Isopropylreste verdeutlicht.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

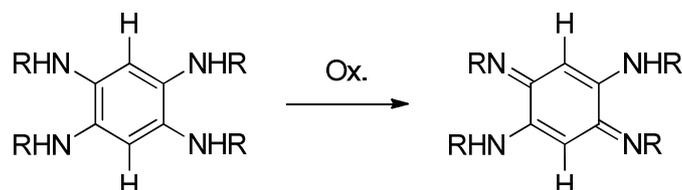
### 4.4.4 Synthese und Eigenschaften der Verbindungen 79-82

Die Synthese und Eigenschaften der Verbindungen **79-81** sind zwar in der Literatur beschrieben,<sup>54</sup> jedoch so nicht reproduzierbar. Die Synthese der Verbindungen **79-82** erfolgt, ausgehend von Tetrabromaromaten (**75**, **76**) und primären Aminen (**77**, **78**), durch palladiumkatalysierte Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungen.



	<b>75</b>	<b>76</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>	<b>81</b>	<b>82</b>
$\text{R}^1 =$	H	Me			H	H	Me	Me
$\text{R}^2 =$			<i>t</i> -Bu	Ph	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>t</i> -Bu	Ph

Aufgrund der Verwendung von Natrium-*tert*-butanolat als Base empfiehlt sich hier, wie bei anderen Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungen, eine wässrige Aufarbeitung.<sup>55</sup> Bei der Aufarbeitung der Verbindungen **79** und **80** ist allerdings die Verwendung von entgasten Lösungsmitteln notwendig, da diese Tetraaminobenzol-Derivate äußerst oxidationsempfindlich sind (Abb. 4.3.3).<sup>56</sup>



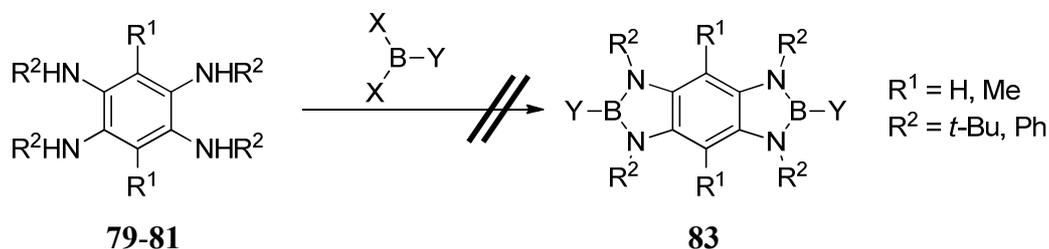
**Abbildung 4.3.3:** Oxidation von Tetraaminobenzol-Derivaten zu Diaminobenzochinon-diiminen.

Im Gegensatz hierzu können die Tetraamine **81** und **82** an Luft aufgearbeitet werden, da sie durch die Methylgruppen deutlich stabiler sind. Die Verbindungen **79-82** werden in sehr guten Ausbeuten (72-92%) in Form farbloser Feststoffe erhalten.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.5 Versuche zur Synthese von Diazaborolen ausgehend von den Verbindungen 79-81

Die Umsetzung der Verbindungen **79-81** mit Borhalogeniden, Borsäureestern sowie Boronsäurederivaten führt nicht zu Bisdiazaborolen vom Typ **83**.

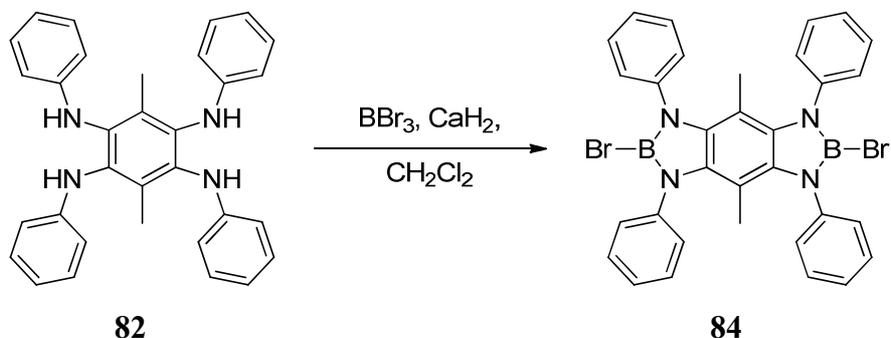


X =	Br	Br	Br	Cl	OMe	OH	OH
Y =	Br	Ph	Th	N( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub>	OMe	Ph	Th

Bei der Umsetzung mit Borsäuretrimethylester bzw. mit Phenyl- oder Thienylboronsäure kann keine Reaktion mit **79-81** beobachtet werden. Verwendet man Phenyl- oder Thienylboronsäure, so wird lediglich die Bildung der entsprechenden Boroxine beobachtet. Bei der Reaktion von **79-81** mit Borhalogeniden wird eine Vielzahl von Reaktionsprodukten gebildet, die abhängig von den Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auf unterschiedliche Nebenreaktionen zurückzuführen sind. Mit den Verbindungen **79** und **81**, die *tert*-Butylreste an den Stickstoffatomen tragen, kommt es zu Friedel-Crafts ähnlichen Reaktionen mit den *tert*-Butylgruppen. Zusätzlich kommt werden die Tetraaminobenzolderivate **79** und **80** oxidiert (vgl. 4.3.4).

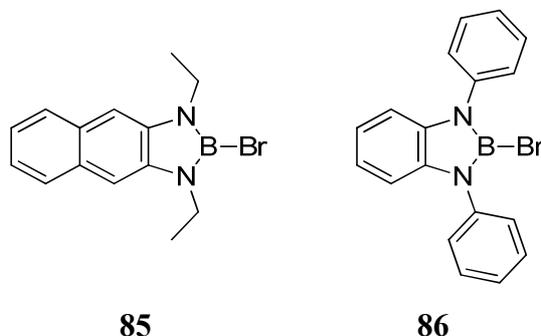
### 4.3.6 Synthese, Struktur und Eigenschaften der Verbindung 84

Die Verbindung **82** reagiert mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid zum Bisdiazaborol **84**, dass nach Kristallisation aus Toluol in Ausbeuten von 50-65% isoliert wird.

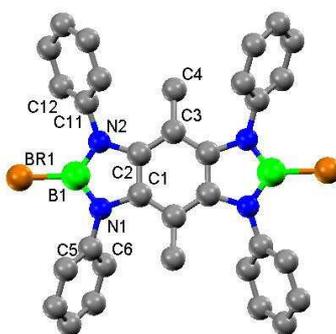


## 4. Ergebnisse und Diskussion

Produkt **84** zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = 25.0$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ). Damit weist das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Signal der Verbindung **84** zwar eine stärkere Tieffeldverschiebung als die Verbindungen **23** (22.8 ppm) und **57** (22.3 ppm), dennoch liegt dieses Signal zwischen denen der bromsubstituierten Diazaborole **85** ( $\delta = 25.4$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ ))<sup>13</sup> und **86** ( $\delta = 23.8$  ppm ( $\text{CDCl}_3$ )).<sup>57</sup>



Einkristalle der Verbindung **84** werden durch Kristallisation aus Benzol erhalten. Abbildung 4.3.4 zeigt die Struktur der Verbindungen **84** im Kristall.



**Abbildung 4.3.4:** Struktur der Verbindung **84** im Kristall.

Verbindung **84** besitzt in der Mitte des zentralen Benzolringes ein Inversionszentrum. Eine Auswahl der Bindungslängen und –winkel ist in Tabelle 4.3.4 wieder gegeben.

Bindungslängen [Å]							
C–C		C–N		B–N		B–Br	
C(1)–C(2)	1.410(2)	C(1)–N(1)	1.422(2)	B(1)–N(1)	1.419(2)	Br(1)–B(1)	1.922(2)
C(2)–C(3)	1.401(2)	C(2)–N(2)	1.426(2)				
C(3)–C(4)	1.514(2)	C(5)–N(1)	1.440(2)	B(1)–N(2)	1.419(2)		
C(3)–C(1A)	1.400(2)	C(11)–N(2)	1.433(2)				
Torsionswinkel [°]							
C(1)–N(1)–C(5)–C(6)				53.2			
C(2)–N(2)–C(11)–C(16)				48.8			

**Tabelle 4.3.4:** Ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel der Verbindungen **84**.

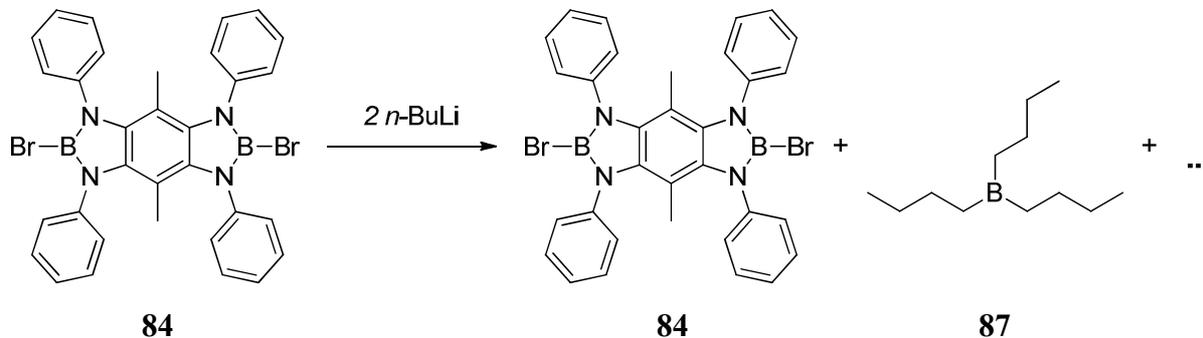
## 4. Ergebnisse und Diskussion

Sowohl die Heterocyclen im Molekül **84**, als auch der zentrale Phenylring sind planare Fünf- bzw. Sechsringer mit einer Winkelsumme von  $539.9^\circ$  (Heterocyclen) und  $719.4^\circ$  (Phenylring). Der Atomabstand B(1)–Br(1) in **84** liegt mit  $1.922(2) \text{ \AA}$  im Bereich der bromsubstituierten Diazaborole **57** und **96** (vgl. Kap. 4.3.3 und 4.3.2).

Die Bindungslänge von  $1.410(2) \text{ \AA}$  (C(1)–C(2)) in **84** spricht für eine C-C-Doppelbindung. Die B-N- ( $1.42 \text{ \AA}$ ) sowie endocyclischen C-N-Abstände ( $1.42\text{-}1.44 \text{ \AA}$ ) liegen im Erwartungsbereich ( $1.40\text{-}1.45$  bzw.  $1.42\text{-}1.46 \text{ \AA}$ )<sup>35</sup> anderer Diazaborole.

Die Torsionswinkel C(1)–N(1)–C(5)–C(6) und C(2)–N(2)–C(11)–C(16) in Verbindung **84** betragen  $53.2^\circ$  bzw.  $48.8^\circ$  und entsprechen damit eher denen in **74** ( $54.0^\circ$  und  $72.9^\circ$ ) als jenen in **57** ( $88.6^\circ$  und  $83.5^\circ$ ).

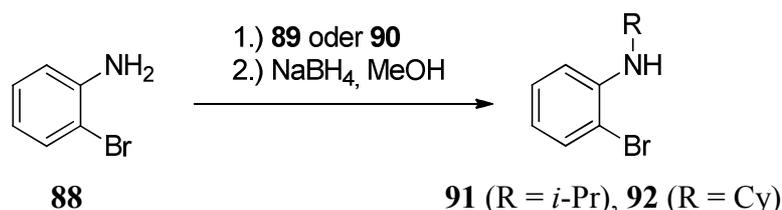
Bei Versuchen, die Bromatome in Verbindung **84** mit 2 Äquivalenten unterschiedlichster Nucleophile zu substituieren, erhält man ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, das neben vielen nicht identifizierbaren Verbindungen immer noch große Mengen des Eduktes **84** enthält. Bei der Umsetzung von Verbindung **84** mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium erhält man ebenfalls, neben diversen Nebenprodukten, vor allem eine Mischung aus dem Edukt **84** und Tri-*n*-butylboran (**87**), das isoliert und anhand seiner NMR-Daten eindeutig identifiziert werden kann.<sup>58</sup>



## 4.4 Synthese und Eigenschaften von Verbindungen, mit zwei Benzodiazaboroleinheiten

### 4.4.1 Synthese und Eigenschaften von 91-92 und 94-95

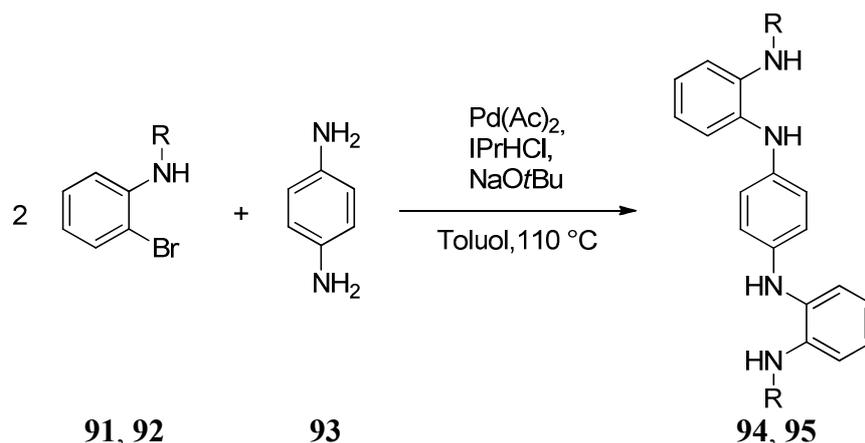
Bei der Reaktion von 2-Bromanilin (**88**) mit Aceton (**89**) oder Cyclohexanon (**90**) werden zunächst die entsprechenden Imine erhalten, die man nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit Natriumborhydrid in Methanol zu den *N*-Alkyl-2-bromanilinen **91** und **92** reduziert.



Da bei der Synthese von **91** Aceton gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt wird ist die Umsetzung von **88** zum Imin quantitativ. Daher ist bei Verbindung **91** nach der Reduktion eine Aufarbeitung mittels Kurzwegdestillation ausreichend, um alle Nebenprodukte abzutrennen. Dem Degenüber wird bei der Synthese der Verbindung **92** wird Cyclohexanon nicht als Lösungsmittel verwendet, sodass trotz der Gegenwart von katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure, die Umsetzung zum Imin nicht vollständig abläuft. Daher ist hier nach der Reduktion in Methanol eine zusätzliche Filtration des Produktes über Kieselgel notwendig, um nicht abreagiertes Edukt (**88**) abzutrennen. Die Verbindungen **91** und **92** werden in Ausbeuten von 84 bzw. 61% als farblosen Flüssigkeiten erhalten und sind über Monate ohne erkennbare Zersetzung bei Raumtemperatur lagerbar.

Die Synthese der Tetraamine **94** und **95** erfolgt durch Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungen unter Standardbedingungen (vgl. Kap. 4.3.4).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

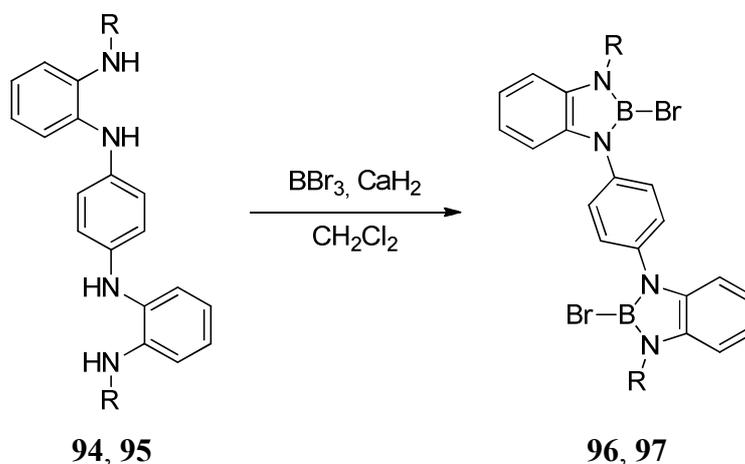


	91	92	94	95
R =	<i>i</i> -Pr	Cy	<i>i</i> -Pr	Cy

Die Verbindungen **94** und **95** sind oxidationsempfindlich, was die Verwendung von entgastem Lösungsmitteln bei der Aufarbeitung zwingend notwendig macht. Die Oxidationsprodukte dieser Verbindungen weisen eine intensive blaue bis blaugraue Färbung auf. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol können die Produkte in moderaten Ausbeuten (71 bzw. 51%) als farblose Feststoffe erhalten werden. Die Verbindungen **94** und **95** sind in einer Argonatmosphäre über Monate unzersetzt lagerbar.

#### 4.4.2 Synthese, Eigenschaften und Struktur der Bisdiazaborole **96** und **97**

Analog zu der Synthese anderer bromsubstituierter Diazaborole werden die Verbindungen **96** und **97** durch die Reaktion der Tetraamine **94** bzw. **95** mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid erhalten.



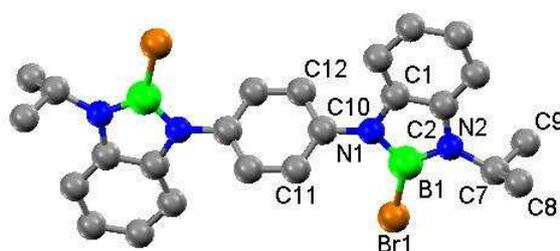
	94	95	96	97
R =	<i>i</i> -Pr	Cy	<i>i</i> -Pr	Cy

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen **96** und **97** entstehen als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 61 bzw. 43% und sind über Wochen unter Schutzatmosphäre ohne erkennbare Zersetzung lagerbar. Im Gegensatz zu anderen bromsubstituierten Benzodiazaborolen **23** und **86** ist die Synthese von **96** und **97** in Toluol nicht erfolgreich, da die Verbindungen **94-97** in Toluol und auch anderen Lösungsmitteln deutlich schlechter löslich sind.

Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Signale der Verbindungen **96** ( $\delta = 22.9$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )) und **97** ( $\delta = 23.5$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )) sind gut mit den Verschiebungen der bromsubstituierten Benzodiazaborole **23** ( $\delta = 22.8$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )) und **86** ( $\delta = 24.0$  ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )) vergleichbar.

Von Verbindung **96** können durch das Übersichten einer Chloroformlösung mit *n*-Pentan Einkristalle erhalten werden. Abbildung 4.4.1 zeigt die Struktur der Verbindungen **96** im Kristall.



**Abbildung 4.4.1:** Struktur der Verbindung **96** im Kristall.

Verbindung **96** besitzt in der Mitte des zentralen Phenylringes ein Inversionszentrum. Eine Auswahl der Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 4.4.1 wieder gegeben.

Bindungslängen [Å]							
C–C		C–N		B–N		B–Br	
C(1)–C(2)	1.420(5)	C(1)–N(1)	1.401(5)	B(1)–N(1)	1.433(5)	Br(1)–B(1)	1.925(5)
		C(2)–N(2)	1.401(5)				
		C(10)–N(1)	1.427(4)	B(1)–N(2)	1.411(5)		
		C(7)–N(2)	1.477(5)				
Torsionswinkel [°]							
C(1)–N(1)–C(10)–C(12)				49.5			

**Tabelle 4.4.1:** Ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel der Verbindungen **96**.

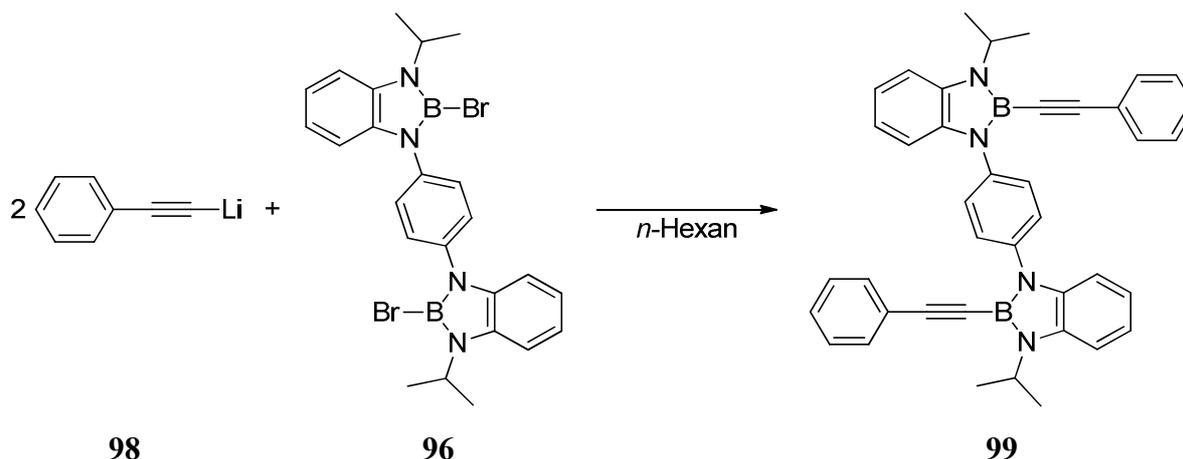
Die Bindung B(1)–Br(1) in **96** liegt mit 1.925(5) Å in dem Bereich der bromsubstituierten Diazaborole **57** und **84** (vgl. Kap. 4.3.3 und 4.3.6). In Verbindung **96** entsprechen die Bor-Stickstoff Bindungen mit 1.433(5) Å und 1.411(5) Å denen anderer 1,3,2-Diazaborole, wo die B-N-Bindungslängen zwischen 1.40 und 1.45 Å liegen. Gleiches gilt für die Bindung C(1)–C(2) (1.420(5) Å).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Der Torsionswinkel C(1)–N(1)–C(10)–C(12) von Verbindung **96** liegt mit  $49.5^\circ$  zwischen den beiden Torsionswinkeln von  $53.2^\circ$  bzw.  $48.8^\circ$  in Verbindung **84**.

### 4.4.3 Synthese und Eigenschaften der Verbindung **99**

Die Synthese von Verbindung **99** gelingt, analog zu der Synthese acetylen-substituierter Diazaborole (**47**, **48**, **57**, **58**) durch Reaktion mit zwei Äquivalenten **98**.

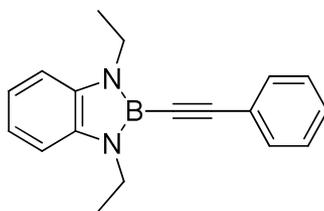


Da sowohl die Edukte **96** und **98**, als auch das Produkt **99** in *n*-Hexan nur sehr schlecht löslich sind, sind längere Reaktionszeiten (ca. 4 Tage) notwendig, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Das Produkt kann dann durch mehrtägige Extraktion des Reaktionsrückstandes mit *n*-Hexan als farbloser Feststoff (53% Ausbeute) erhalten werden. Syntheseveruche von **99** in Toluol oder THF scheitern.

Verbindung **99** zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 20.2$  ppm, was mit den Daten anderer acetylen-substituierter Diazaborole ( $\delta = 20.7\text{-}21.2$  ppm) sehr gut übereinstimmt.<sup>28</sup>

Eine Auswahl der photophysikalischen Daten der einkernigen Verbindung **100** und der Verbindung **99**, die den UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren in Cyclohexan und THF entnommen werden, sind in Tabelle 4.4.2 wiedergegeben.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



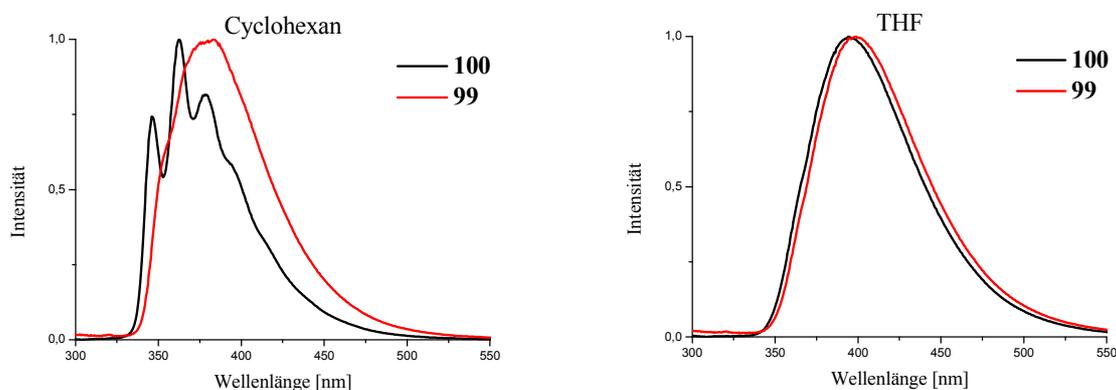
**100**

Da das Emissionsspektrum der Verbindungen **100** in Cyclohexan eine Bandenstruktur zeigt, sind für diese Verbindungen jeweils mehrere Werte für Emissionsmaximum und Stokes Shift angegeben.

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>99</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	307	44000	379	6500	0.96
	THF	307	32700	399	7700	0.82
<b>100</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	307	10400	345, 361, 377	3500, 4700, 6000	1.00
	THF	307	18300	394	7700	0.96

**Tabelle 4.4.2:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **99** und **100**.

Die Daten der Verbindungen **99** und **100** zeigen in den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. Dieses spricht dafür, dass die Art und die Lage von HOMO und LUMO der Verbindungen sehr ähnlich sind. Ein deutlicher Unterschied in den photophysikalischen Daten zeigt sich allerdings in den Extinktionskoeffizienten. Die Werte des Bis(benzodiazaborols) **99** sind deutlich höher, als jene der Verbindung **100**. Dies ist allerdings nicht überraschend, da Verbindung **99**, pro Mol jeweils die doppelte Anzahl an Diazaboroleinheiten und einen zusätzlichen Phenylring, beinhaltet, was zu einem höheren Extinktionskoeffizienten führt. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Verbindungen zeigt sich in den Emissionsspektren der Verbindungen in Cyclohexan. In Abbildung 4.4.2 sind die Emissionsspektren der Verbindungen **99** und **100** in Cyclohexan und THF jeweils einander gegenübergestellt.



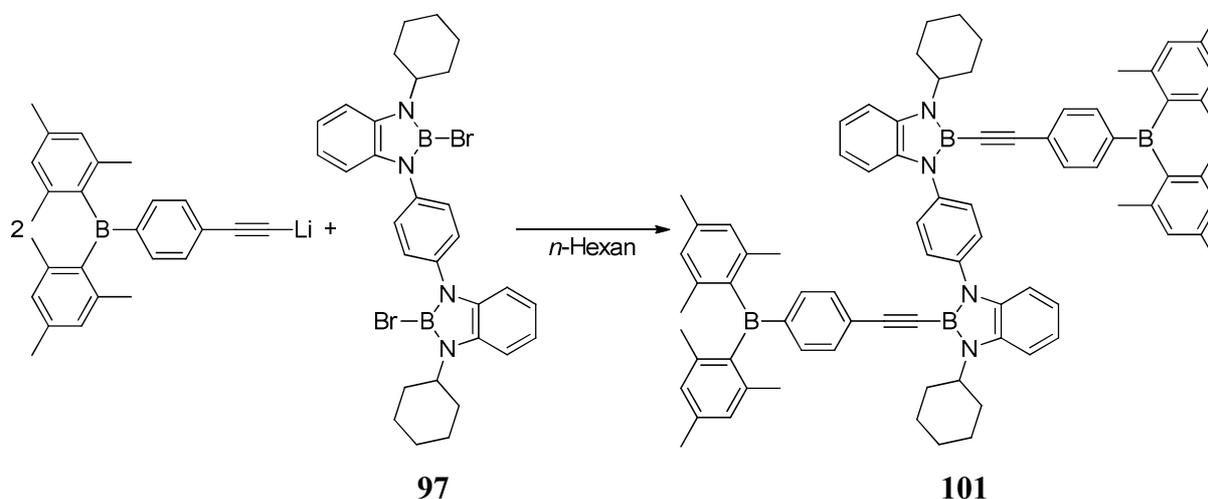
**Abbildung 4.4.2:** Emissionsspektren der Verbindungen **99** und **100** in Cyclohexan und THF.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Bei dem Vergleich der Emissionsspektren zeigt sich, dass die Lage der Emissionsmaxima nahezu identisch ist. Auffällig ist lediglich eine leichte Rotverschiebung des Emissionsmaximums in Verbindung **99**, was auf die Einflüsse durch die Substituenten an den Stickstoffatomen der Diazaborole zurück zuführen ist. Diese Erkenntnisse sprechen dafür, dass die beiden Diazaboroleinheiten unabhängig voneinander sind.

### 4.4.4 Synthese und Eigenschaften der Verbindung **101**

Ähnlich, wie bei der Synthese der Verbindung **99**, ist die Synthese von **101**, aus **97** und der mittels *n*-Butyllithium deprotonierten Verbindung **46**, ebenfalls nur in *n*-Hexanlösung erfolgreich.



Verbindung **101** ist in *n*-Hexan noch schlechter löslich als Verbindung **99**, was bei der Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes Extraktionszeiten bis zu 14 Tagen notwendig macht. Nach Kristallisation aus eine Toluol/*n*-Hexan Mischung wird das Produkt in 12%iger Ausbeute in Form eines farblosen mikrokristallinen Feststoffes erhalten.

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum der Verbindung **101** zeigt zwei Signale. Bei einer Verschiebung von  $\delta = 21.0$  ppm wird die Resonanz der beiden Benzodiazaboroleinheiten und bei  $\delta = 74.9$  ppm die Resonanz der beiden Dimesitylboryleinheiten detektiert. Damit weisen diese Signale eine nahezu identische Verschiebung wie die Signale der Verbindung **48** auf ( $\delta = 21.1$  ppm und  $\delta = 74.4$  ppm).

Eine Auswahl der photophysikalischen Daten der Verbindungen **48** und **101**, die den UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln entnommen werden, ist in Tabelle 4.4.2 wiedergegeben. Da das Emissionsspektrum der Verbindung **48** in Cyclohexan

## 4. Ergebnisse und Diskussion

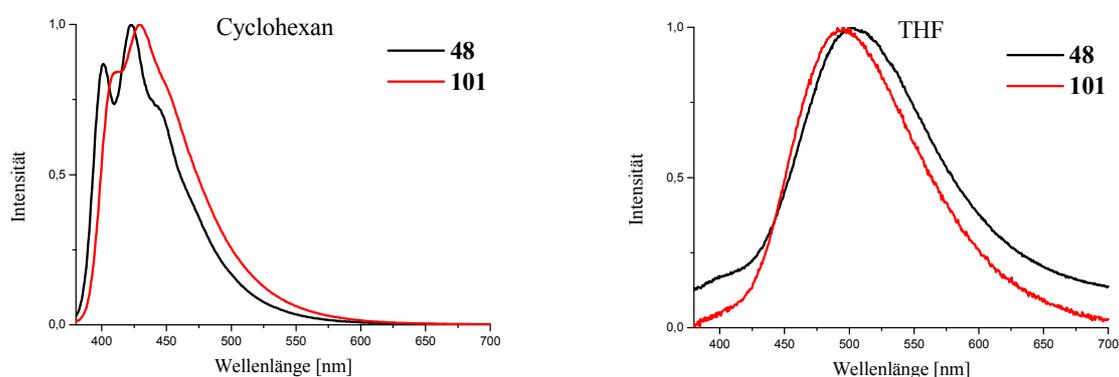
eine Bandenstruktur zeigt, sind für diese Verbindungen jeweils zwei Werte für Emissionsmaximum und Stokes Shift angegeben.

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>48</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	342	21300	401/421	3700/4900	0.99
	Tol	343	17000	458	6600	0.71
	THF	342	18100	503	9100	0.02
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	343	22600	511	9200	0.47
<b>101</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	344	22200	429	5800	0.94
	Tol	343	37200	454	6900	0.72
	THF	343	38200	495	8600	0.03
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	344	34300	505	9300	0.50

**Tabelle 4.4.3:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **48** und **101**.

Wie bereits die Verbindungen **99** und **100** (Kap. 4.4.3) zeigen auch die Verbindungen **48** und **101** in den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung der photophysikalischen Daten. Ein Unterschied zeigt sich erneut in den Extinktionskoeffizienten. Die Werte für die zweikernigen Verbindung **101** sind deutlich höher, als jene von **48**, was wiederum auf die doppelte Anzahl an Diazaboroleinheiten und den zusätzlichen verbrückenden Phenylring pro Molekül zurückzuführen ist. Eine Abweichung von diesem Trend zeigt sich bei dem Extinktionskoeffizienten, der für Verbindung **101** in Cyclohexan gemessen wurde. Hier ist die Verdopplung des Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu Verbindung **48** nicht zu beobachten, was allerdings auf die schlechte Löslichkeit der Verbindung in Alkanen zurückzuführen. Bei der Messung scheint sich die Verbindung nicht vollständig gelöst zu haben..

Die Emissionsspektren der Verbindungen **48** und **101** sind in Abbildung 4.4.3 dargestellt.



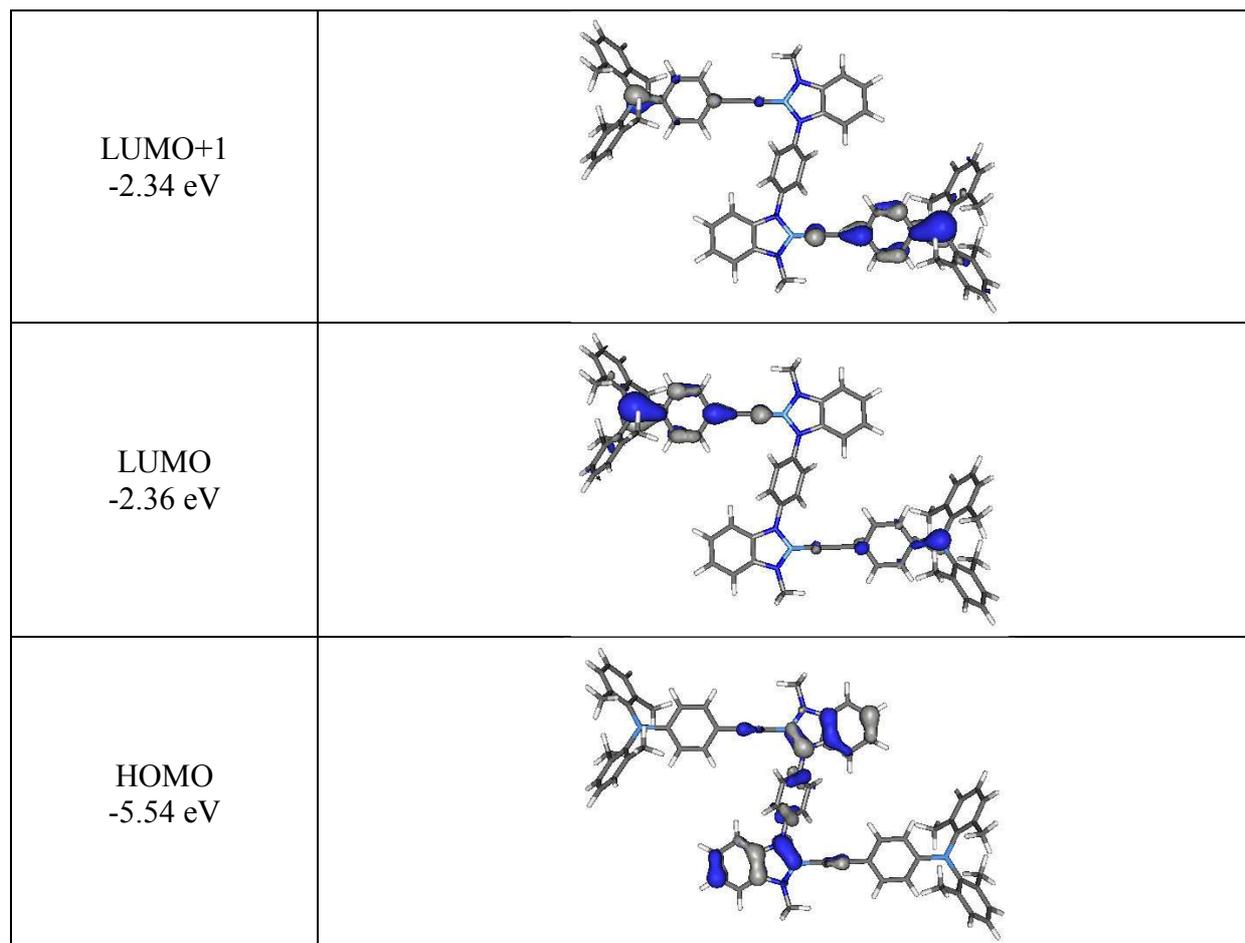
**Abbildung 4.4.3:** Emissionsspektren der Verbindungen **48** und **101** in Cyclohexan und THF.

Der Vergleich der Emissionsspektren ergibt, dass die Lage der Emissionsmaxima der beiden Verbindungen nahezu identisch ist. Wie bereits für die Verbindungen **99** und **100** diskutiert,

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

zeigt sich auch hier bei der monomeren Verbindung **48** in Cyclohexan eine Bandenstruktur, die beim zweikernigen Derivat **101** nicht mehr beobachtet wird. Die Emissionsspektren in THF zeigen ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis, was auf die sehr geringe Fluoreszenzintensität ( $\Phi_{fl} = 0.02$  bzw.  $0.03\%$ ) zurückzuführen ist.

Durch TD-DFT Rechnungen auf B3LYP/6-31G\* Niveau werden diese Ähnlichkeiten in den Absorptions- und Emissionsspektren bestätigt. Abbildung 4.4.4 zeigt sowohl das HOMO, als auch das LUMO und das LUMO+1 der Verbindung **101**.



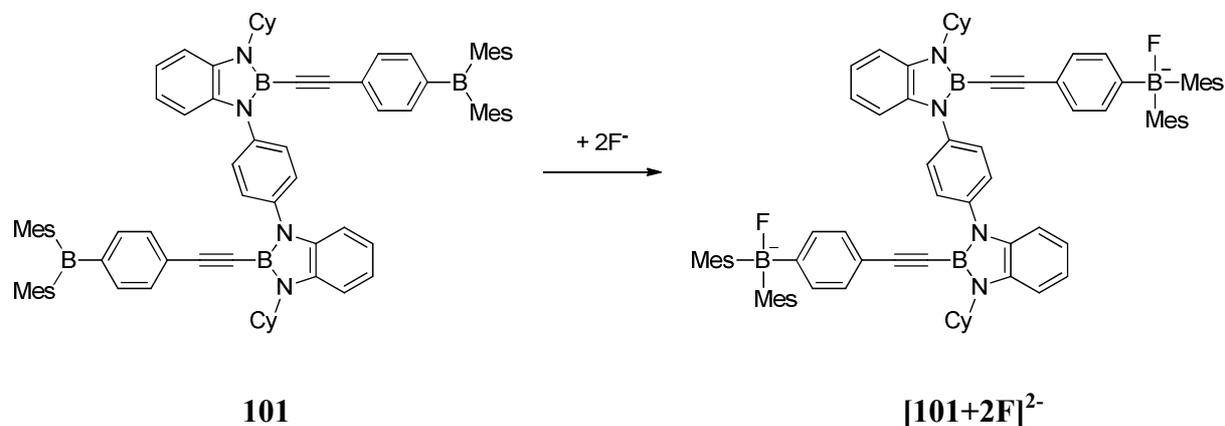
**Abbildung 4.4.4:** Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **101**.

Das HOMO der Verbindung **101** ist, wie in der Verbindung **48**, hauptsächlich auf den Benzodiazaboroleinheiten und zu einem geringen Anteil auf der Phenylenbrücke lokalisiert. Das LUMO und LUMO+1 liegen jeweils größtenteils auf den beiden Dimesitylborylgruppen und weisen mit  $-2.36$  eV und  $-2.34$  eV eine identische Lage auf, was Übergänge in beide Orbitale wahrscheinlich macht. Die HOMO-LUMO-Lücke der Verbindung **101** liegt mit  $3.18$  eV genau in dem Bereich der Verbindung **48** ( $3.27$  eV), was sehr gut mit den identischen Absorptions- und Emissionsspektren übereinstimmt.

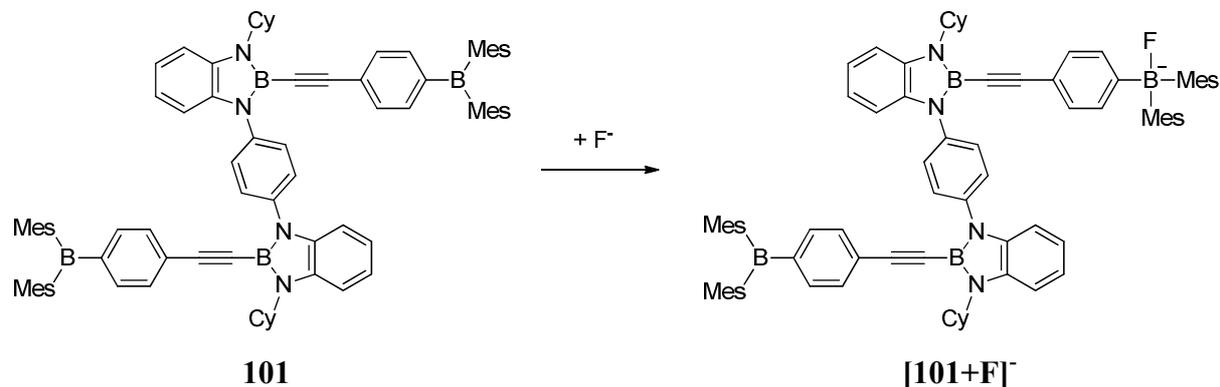
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.4 Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von Verbindung **101** durch die Zugabe von Fluoridionen

Die Zugabe von 2 Äquivalenten TBAF zu Verbindung **101** führt zu der Bildung des Fluoridadduktes  $[\mathbf{101}+2\mathbf{F}]^{2-}$ .



Eine analoge Reaktion lässt sich für die Bildung von  $[\mathbf{101}+\mathbf{F}]^-$  durch die Zugabe von 1 Äquivalent TBAF zu **101** formulieren.



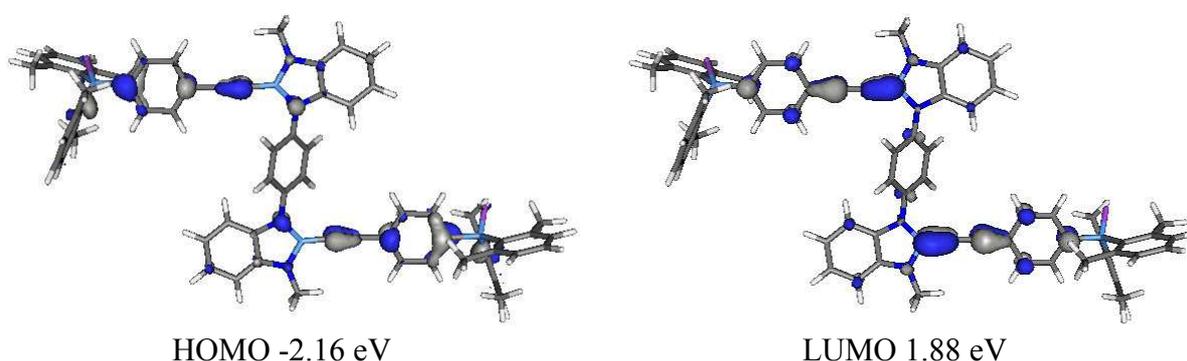
Diese Fluoridzugaben haben einen deutlichen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften. Eine Auswahl der erhaltenen photophysikalischen Daten dieser Verbindungen und der Referenzverbindung  $[\mathbf{48}+\mathbf{F}]^-$  ist in Tabelle 4.4.4 wiedergegeben.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

		$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>101</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	344	429	5800
	Tol	343	454	6900
	THF	343	495	8600
<b>[101+F]<sup>-</sup></b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	316	377	5100
	Tol	318	396	6200
	THF	318	408	6900
<b>[101+2F]<sup>2-</sup></b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	312	380	5700
	Tol	312	389	6300
	THF	313	401	7000
<b>[48+F]<sup>-</sup></b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	308	338/353/366	2900/4100/5200
	Tol	310	360	3700
	THF	310	393	6400

**Tabelle 4.4.4:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **101**, **[101+F]<sup>-</sup>**, **[101+2F]<sup>2-</sup>** und **[48+F]<sup>-</sup>**.

Durch die Zugabe eines Äquivalentes Fluorid zu Verbindung **101** wird das Absorptionsmaximum hypsochrom von  $\lambda = 343\text{-}344$  nm zu  $\lambda = 316\text{-}318$  nm verschoben. Auch das Emissionsmaximum erfährt eine deutliche hypsochrome Verschiebung (von  $\lambda = 495$  zu 408 nm in THF). Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes Fluorid zu Verbindung **[101+F]<sup>-</sup>**, bewirkt nur noch sehr geringe Änderungen in den photophysikalischen Daten. Die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindung **[101+2F]<sup>2-</sup>** und ihrer analogen Verbindung **[48+F]<sup>-</sup>** sind nahezu identisch. Der HOMO-LUMO-Übergang in **[101+2F]<sup>2-</sup>** besitzt nur geringen „Charge Transfer“ Charakter (Abb. 4.2.5), was sich in der geringen Solvatochromie äußert und die Übergänge in Verbindung **[48+F]<sup>-</sup>** sehr gut widerspiegelt.

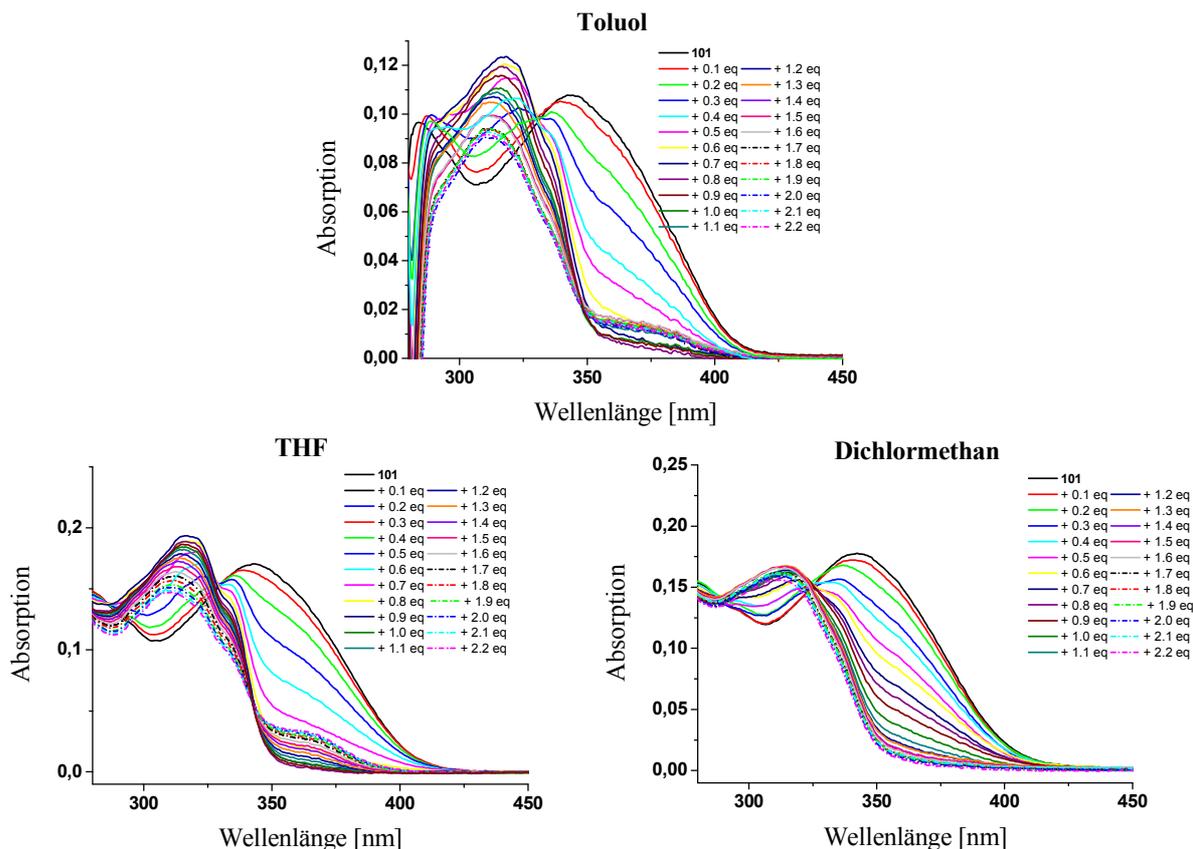


**Abbildung 4.4.5:** Berechnete Grenzorbitale der Verbindung **[101+2F]<sup>2-</sup>**.

Die Emission im UV-Bereich der Verbindung **[101+F]<sup>-</sup>** wird durch den Molekülteil hervorgerufen, der das Fluoridion trägt. Hier findet der Übergang, wie auch bei den Verbindungen **[101+2F]<sup>-</sup>** und **[48+F]<sup>-</sup>**, ebenfalls auf dem  $\pi$ -System statt. Überraschend ist hier allerdings, dass die Emission im sichtbaren Bereich ( $\lambda = 429\text{-}495$  nm), die durch den

## 4. Ergebnisse und Diskussion

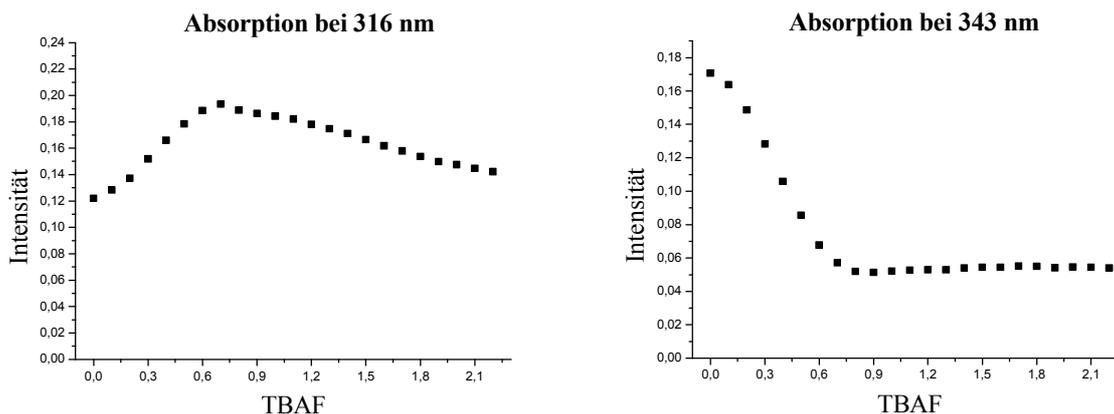
fluoridfreien Molekülteil hervorgerufen werden sollte, nicht mehr detektiert wird. Auch das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 343$  nm wird bei Verbindung  $[\mathbf{101}+\text{F}]^-$  nicht mehr detektiert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in drei Lösungsmittel (Toluol, THF und Dichlormethan) TBAF in Schritten von 0.1 Äquivalenten zu Verbindung **101** gegeben und jeweils die Absorption- und Emissionsspektren bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen. Die auf diese Weise erhaltenen Absorptionsspektren in Toluol, THF und Dichlormethan sind in Abbildung 4.4.6 wiedergegeben.



**Abbildung 4.4.6:** Absorptionsspektren von **101** bei der Titration mit TBAF.

In allen drei Lösungsmitteln ist bei der Titration ein schrittweises Verschwinden des Absorptionsmaximums bei  $\lambda = 343$ - $344$  nm zu beobachten, gleichzeitig taucht bei  $\lambda = 316$ - $318$  nm eine neue Absorptionsbande auf. In Abbildung 4.4.7 ist die Intensitätsveränderung des Absorptionsmaximums bei der Titration von **101** mit TBAF in THF wiedergegeben. Die Auftragungen der Intensität des Absorptionsmaximums gegen die Zugabe der TBAF-Äquivalente, die in Toluol und Dichlormethan erhalten werden, sind mit denen in THF nahezu identisch.

## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.4.7:** Verlauf der Intensität der Absorption (bei  $\lambda = 316$  nm und  $\lambda = 343$  nm) von **101** bei der schrittweisen Zugabe von TBAF in THF.

Die Auftragung zeigt, dass die Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{abs}} = 316$  nm bis zu der Zugabe von 0.7 Äquivalenten TBAF ansteigt und ab dann wieder langsam abfällt. Die Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{abs}} = 343$  nm fällt hingegen stetig bis zu der Zugabe von 0.8 Äquivalenten TBAF ab und bleibt dann nahezu konstant. Auf der Basis dieser Diagramme können keine Äquivalenzpunkte bestimmt werden, da sich die Absorptionsbanden der in Lösung vorliegenden Verbindungen **101**,  $[\mathbf{101}+\mathbf{F}]^-$  und  $[\mathbf{101}+2\mathbf{F}]^{2-}$  gegenseitig überlagern. Daher kann anhand der Absorptionsspektren keine eindeutige Aussage über die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Verbindungen gemacht werden.

Bei diesen Titrations wurden ebenfalls die Emissionsspektren bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen. Abbildung 4.4.8 zeigt die Emissionsspektren der Titration von **101** mit TBAF in Toluol, THF und Dichlormethan bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 345$  nm.

Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 345$  nm findet hauptsächlich der „Charge Transfer“ Übergang vom Diazaborol zur Dimesitylborylgruppe statt, der dann zu der langwelligen Emission führt. Da sich die Absorptionsbanden der Verbindungen **101**,  $[\mathbf{101}+\mathbf{F}]^-$  und  $[\mathbf{101}+2\mathbf{F}]^{2-}$  überlagern, findet ebenfalls auf dem Molekülteil, der die Fluoroboratgruppe trägt, eine Anregung statt, was die Emissionsbande im UV-Bereich hervorruft. In Toluol und Dichlormethan ist die Intensität der langwelligen Emission im Vergleich zur kurzwelligen deutlich intensiver. In THF ist ein umgekehrtes Verhältnis zu beobachten. Dies wird durch die unterschiedlichen Quantenausbeuten der Verbindung **101** in den verschiedenen Lösungsmitteln hervorgerufen. Während die Quantenausbeute von **101** in Toluol und Dichlormethan Werte von  $\Phi_{\text{fl}} = 0.72$  und  $\Phi_{\text{fl}} = 0.50$  aufweist, beträgt sie in THF lediglich  $\Phi_{\text{fl}} = 0.03$ . Abbildung 4.4.9 zeigt die Emissionsspektren der Titration von **101** mit TBAF in Toluol, THF und Dichlormethan bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315$  nm.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

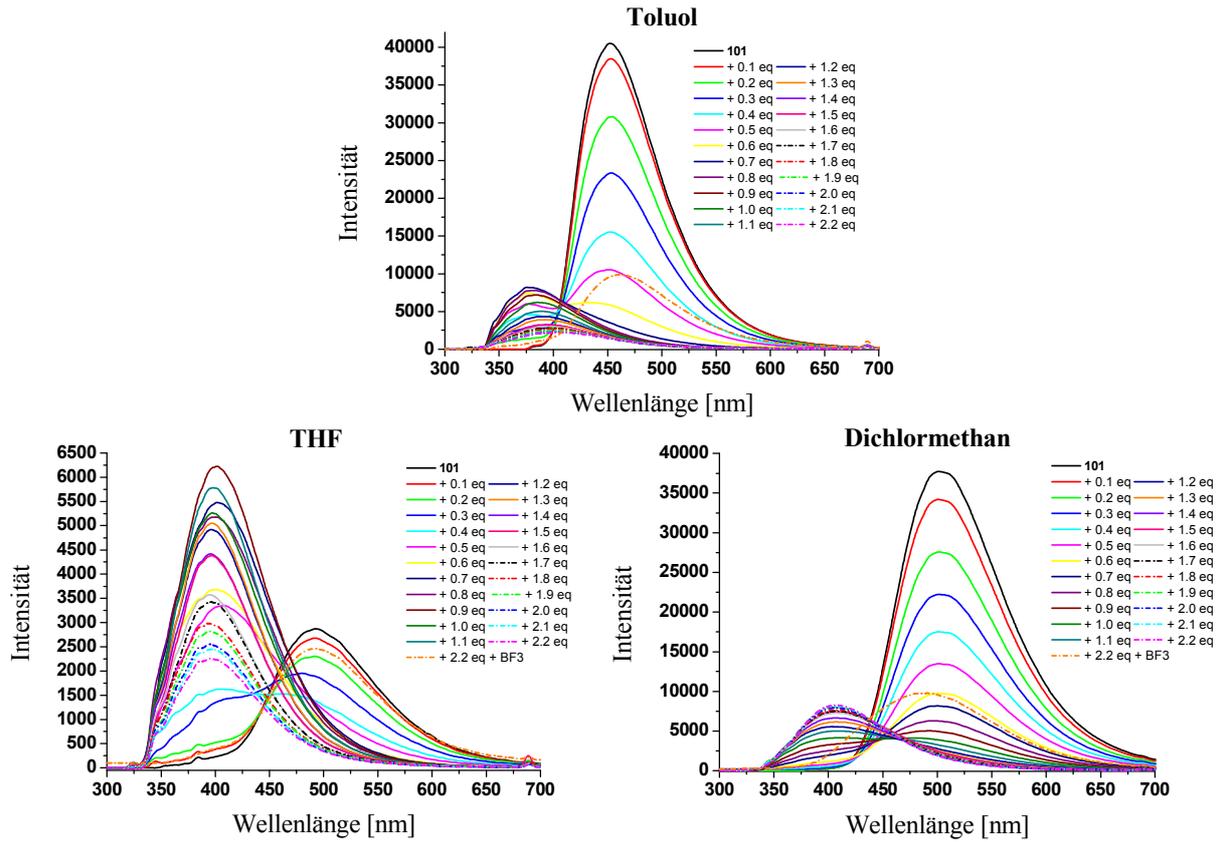


Abbildung 4.4.8: Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$ ) der Titration von **101** mit TBAF in Toluol, THF und Dichlormethan.

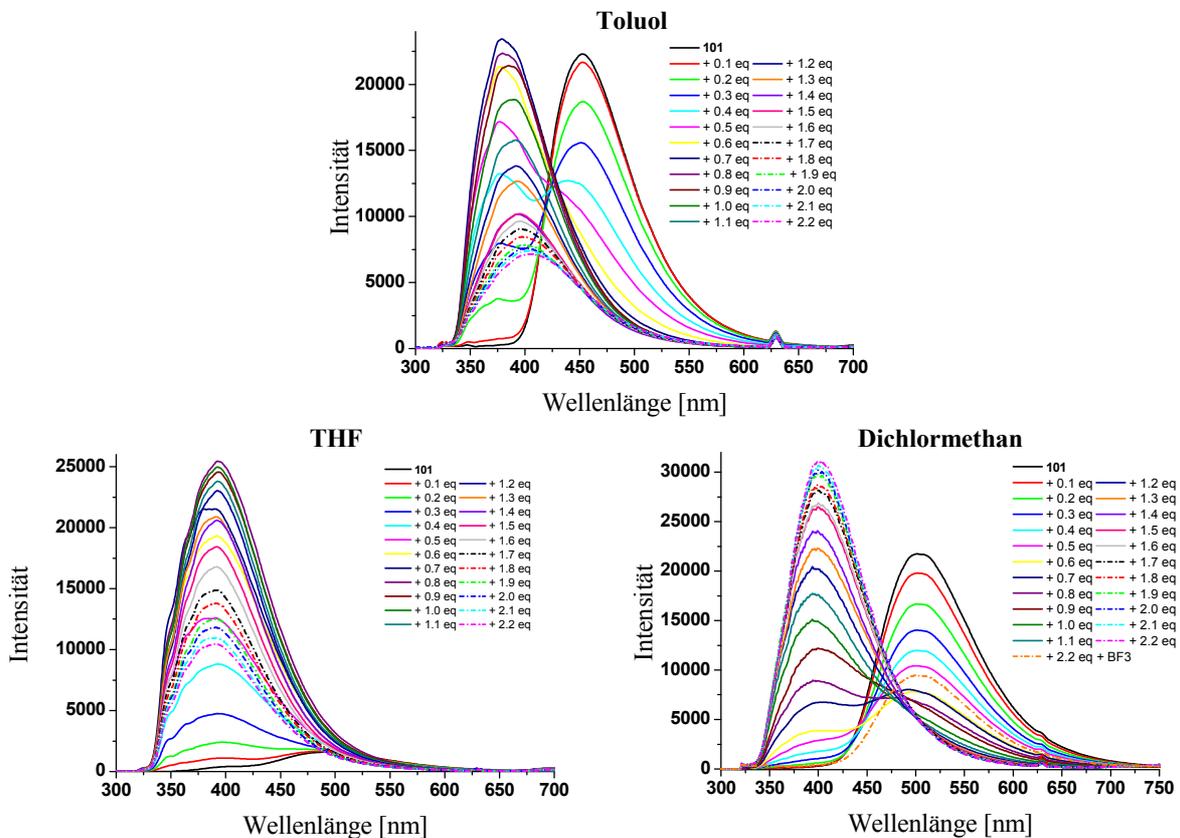
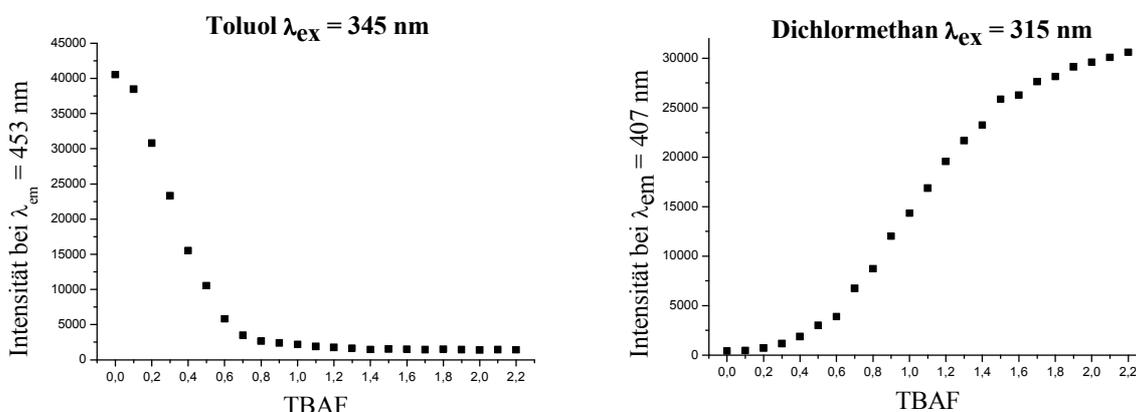


Abbildung 4.4.9: Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ) der Titration von **101** mit TBAF in Toluol, THF und Dichlormethan.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Wie bei den Emissionsspektren, die bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$  erhalten wurden (Abb. 4.4.8), zeigen auch die Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$  bei der Titration sowohl die langwellige- als auch die kurzwellige Emission. Dies ist wiederum auf die Überlagerung der Absorptionsbanden zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den Absorptionsbanden zeigen die Emissionsbanden der Verbindung **101** bei der Titration mit TBAF nur eine geringe Überlappung. Abbildung 4.4.10 zeigt die Diagramme für das Abklingen der langwelligen Emission in Toluol bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$  und den Anstieg der kurzwelligen Emission in Dichlormethan bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ .



**Abbildung 4.4.10:** Verlauf der Intensitäten der langwelligen Emission in Toluol ( $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$ ) und der kurzwelligen Emission in Dichlormethan ( $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ) der Verbindung **101** bei der Zugabe von TBAF.

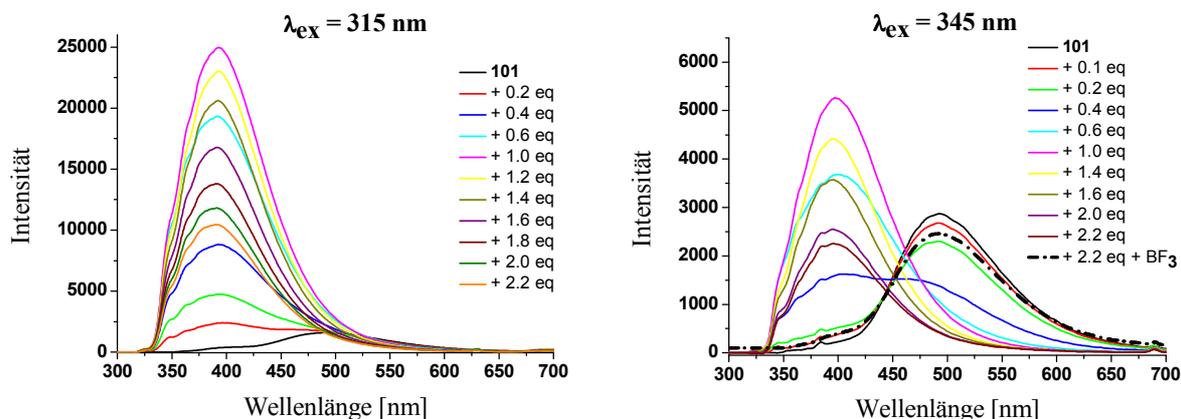
Die Auftragung der Daten in Toluol zeigt, dass die Intensität der langwelligen Emission bereits bei 0,7 Äquivalenten TBAF ihr Minimum erreicht hat. Dies Ergebnis wird aber nicht ausschließlich durch die Zugabe von Fluoridionen hervorgerufen. Das TBAF wird als verdünnte Lösung in THF zugegeben, da aber auch das THF als zusätzlicher Quencher wirkt ( $\Phi_{\text{fl}} = 0.03$  in THF) wird das Ergebnis der Messungen in Toluol verfälscht.

Auch die Daten die aus der Titration der Verbindung **101** mit TBAF in Dichlormethan erhalten werden lassen keinen Rückschluss auf die in Lösung vorliegenden Gleichgewichte zu. Die Zugabe von äquimolaren Mengen von Fluoridionen zu Verbindungen mit Dimesitylborylgruppen führt in Dichlormethan nicht zu Bildung von 1:1 Addukten. Die deutet darauf hin, dass die Fluoridionen wie auch in Chloroform (Kap. 4.2.8) unter UV-Bestrahlung mit dem halogenierten Lösungsmittel Photoreaktionen zeigen.

Nur die Messungen, die in THF durchgeführt werden, sind nicht durch ein „Fremdlösungsmittel“ beeinflusst. Abbildung 4.4.11 zeigt ausgewählte Emissionsspektren der

## 4. Ergebnisse und Diskussion

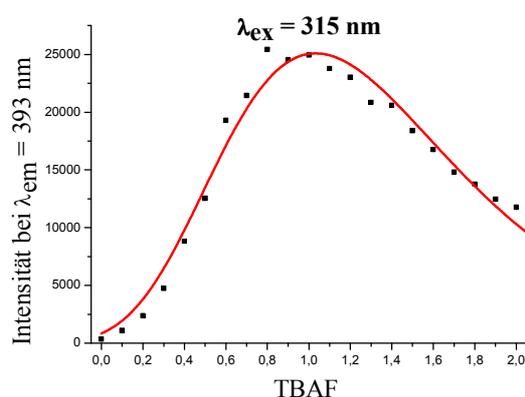
Titration von Verbindung **101** mit TBAF in THF bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315$  bzw. 345 nm.



**Abbildung 4.4.11:** Ausgewählte Emissionsspektren der Titration von **101** mit TBAF in THF bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ( $\lambda_{\text{ex}} = 315$  und 345 nm).

Nach der Zugabe von 2.2 Äquivalenten TBAF wurde zu dieser Lösung Bortrifluoridetherat zugegeben. Hierdurch wird das Addukt der Dimesitylborylgruppe mit dem Fluoridion reversibel in das stabilere Tetrafluorborat-Anion überführt. Da bei dieser Durchführung die Emission der freien Verbindung **101** fast vollständig regeneriert wird (Abbildung 4.4.11, rechts) können Zersetzungsprozesse ausgeschlossen werden.

Die zuverlässigsten Werte für die Auswertung der Titration von **101** mit TBAF, liefert die Auftragung der Intensität des Emissionssignals bei  $\lambda_{\text{em}} = 393$  nm und einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315$  nm, da hier keine Einflüsse durch „Fremdlösungsmittel“ bestehen und auch keine signifikante Überlappung der Emissionssignale vorliegt. Die Auftragung dieser Messreihe ist in Abbildung 4.4.12 wiedergegeben.



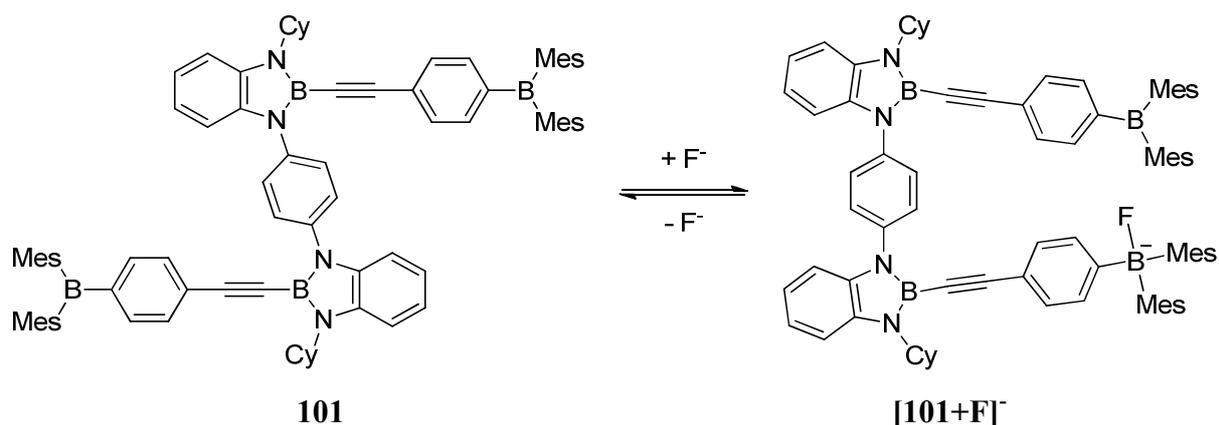
**Abbildung 4.4.12:** Verlauf der Intensität der kurzwelligen Emission ( $\lambda_{\text{em}} = 393$  nm) in THF bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 315$  nm von Verbindung **101**.

Der Extremwert-Fit liefert ein Maximum der Fluoreszenzintensität bei 1.03 Äquivalenten Fluoridionen. Bei der Zugabe weiterer Äquivalente fällt die Intensität bei  $\lambda_{\text{em}} = 393$  nm

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

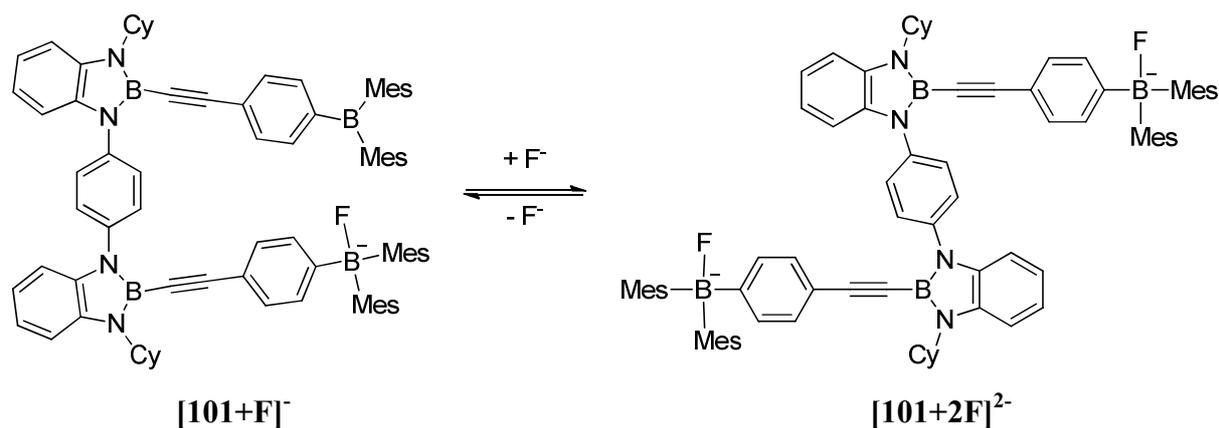
wieder ab, ohne dass ein neues Emissionsmaximum detektiert wird. Ein vollständiges Verschwinden dieser Emission ist auch bei der Zugabe von drei Äquivalenten Fluoridionen nicht zu beobachten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die bei der Zugabe von einem Äquivalent Fluoridionen zu Verbindung **101** quantitativ Verbindung  $[101+F]^-$  gebildet wird. Geometrieoptimierungen der Verbindung  $[101+F]^-$  zeigen ein lokales Minimum für eine Anordnung bei der die Fluoroboratgruppe eine räumliche Nähe zur freien Dimesitylborylgruppe aufweist, und unterstützen somit die experimentellen Ergebnisse.



Durch die räumliche Nähe der freien Dimesitylborylgruppe zur Fluoroboratgruppe werden auf diesem Molekülteil die Grenzorbitale beeinflusst, was das vollständige Auslöschung der langwelligen „Charge Transfer“ Bande durch ein Äquivalent Fluorid zur Folge hat.

Die Zugabe weiterer Fluoridionen führt zu der Bildung von  $[101+2F]^{2-}$ .

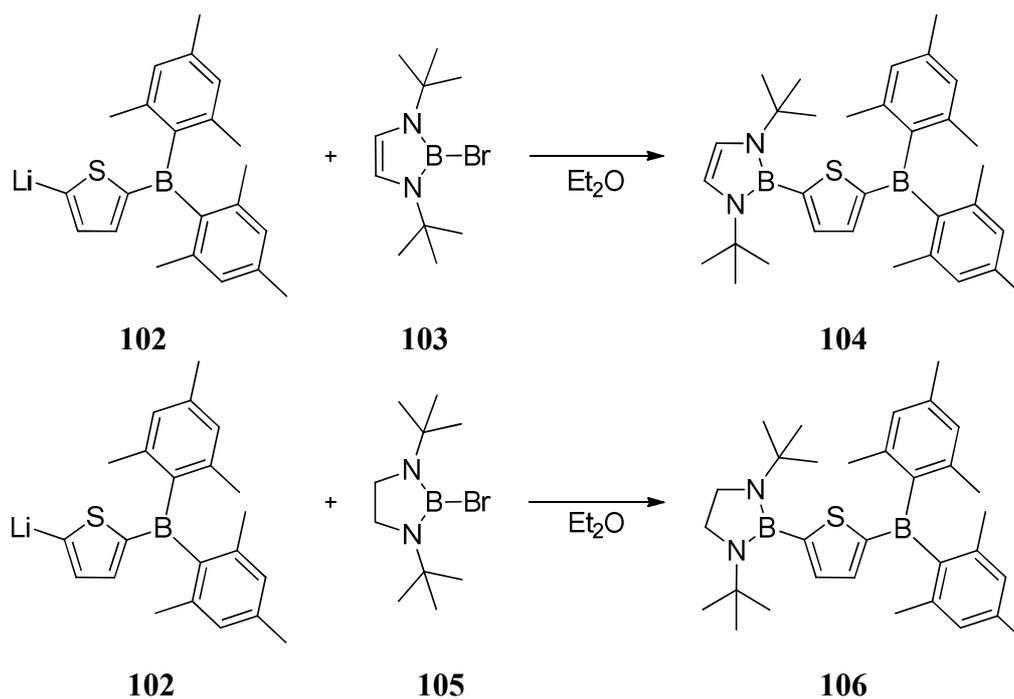


Die Bildung von  $[101+2F]^{2-}$  ist allerdings zunächst nicht quantitativ, da die Assoziationskonstante mit steigender Ladung des Moleküls sinkt.<sup>59</sup>

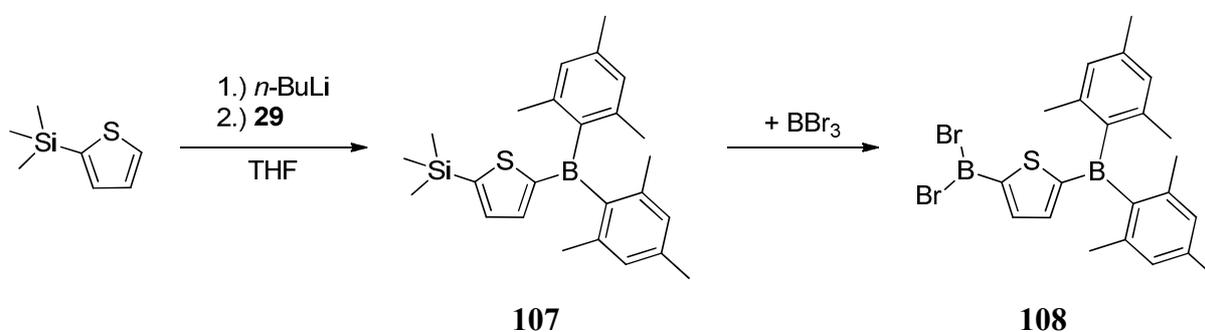
## 4.5 Synthese und Eigenschaften von Verbindungen, die strukturelle Ähnlichkeiten zu Benzodiazaborolen aufweisen

### 4.5.1 Synthese der Verbindungen 104, 106-109, 111, 112 und 114-116

Das aus Verbindung **31** und *n*-Butyllithium *in situ* generierte 2-Dimesitylboryl-5-lithiumthiophen (**102**) reagiert sowohl mit dem bromsubstituierten Diazaborol **103**, als auch mit dem Diazaborolidin **105** zu den Verbindungen **104** und **106**.

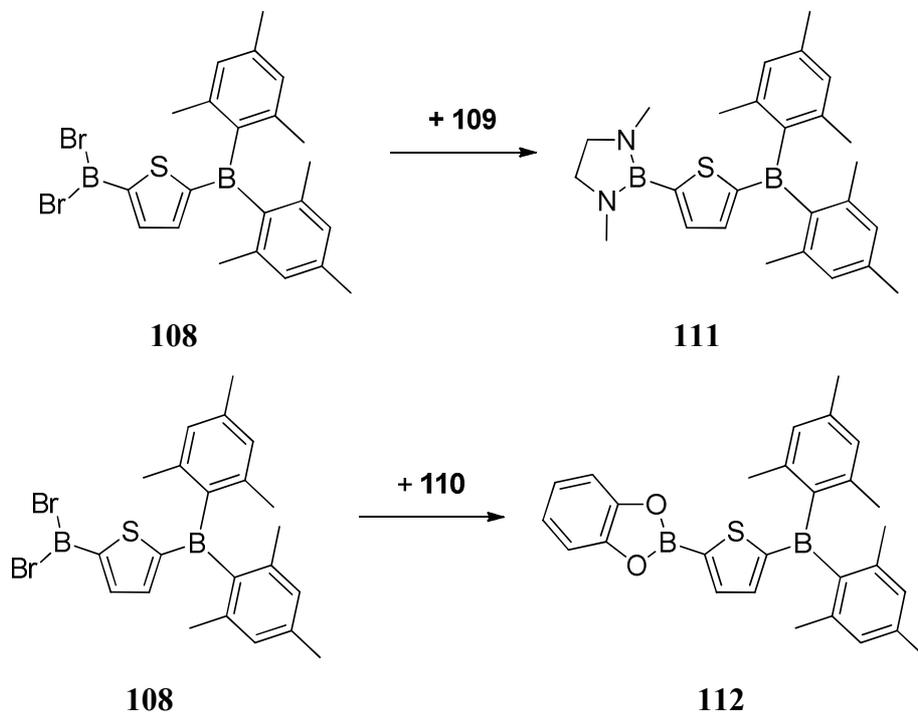


Das 2-Dimesitylboryl-5-trimethylsilylthiophen (**107**) wird durch die Deprotonierung von Trimethylsilylthiophen mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dimesitylfluorboran (**29**) erhalten.

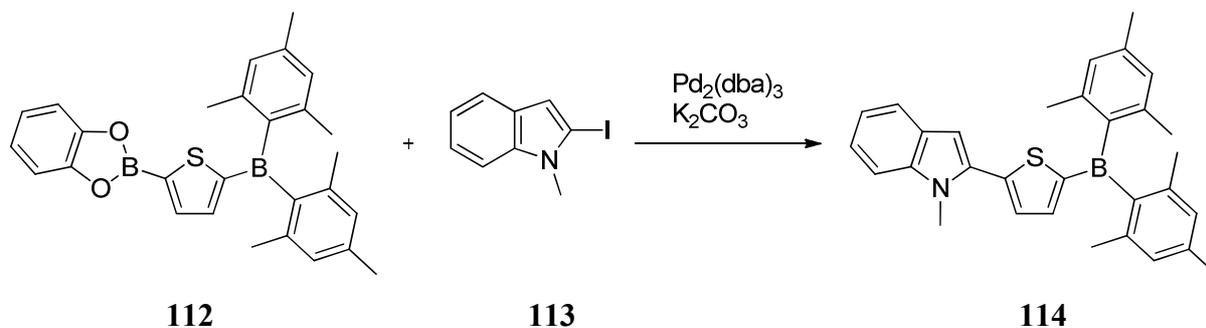


#### 4. Ergebnisse und Diskussion

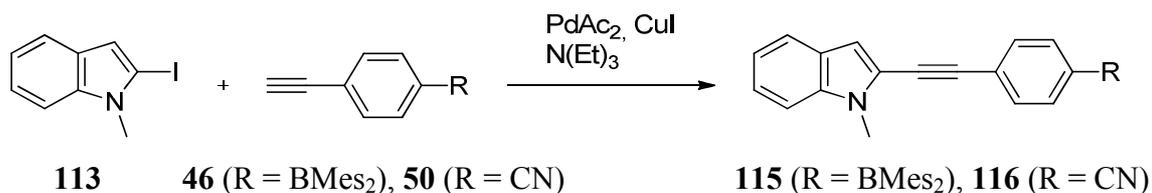
Verbindung **108** wird durch einen Bor-Silicium Austausch aus **107** mit Bortribromid erhalten. Ausgehend von dieser Dibromborylspezies (**108**) lassen sich mit *N,N*-Dimethylethylendiamin (**109**) und Catechol (**110**) die Verbindungen **111** und **112** darstellen.



Durch eine Suzuki-Kreuzkupplung mit 2-Iodindol (**113**) wird der Catecholboranrest in Verbindung **112** durch einen Indolrest ersetzt und Verbindung **114** erhalten.



Die phenylacetylen-substituierten Indole **115** und **116** werden durch Sonogashira-Kupplungen von **113** mit den Phenylacetylenen **46** und **50** erhalten.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.5.2 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **104**, **106-108**, **111**, **112**, **114** und **115**

Die  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen für die Signale der Dimesitylborylgruppen der Verbindungen **104**, **106-108**, **111**, **112**, **114** und **115** liegen zwischen  $\delta = 65.6$ - $68.8$  ppm und damit in dem erwarteten Bereich für thiophensubstituierte Dimesitylborylgruppen. Die Verbindungen **104**, **106**, **108**, **111** und **112** weisen ein zweites  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal auf, das in Abhängigkeit des Substitutionsmusters am Bor sehr unterschiedliche Verschiebungen aufweist (Tab. 4.5.1).

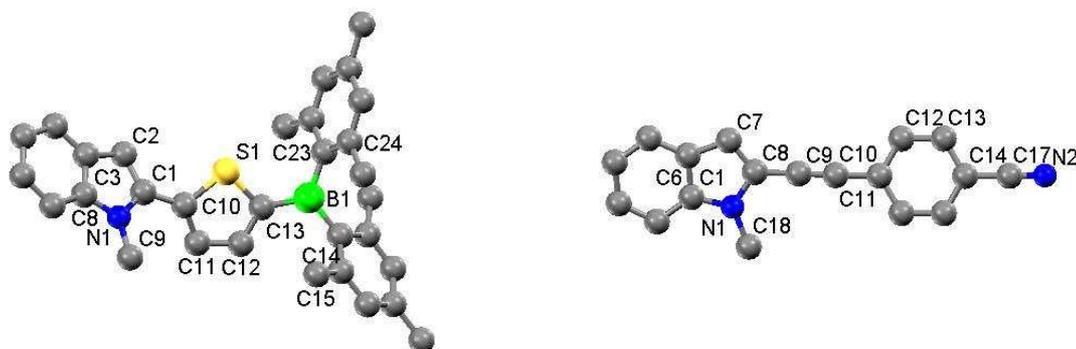
	<b>104</b>	<b>106</b>	<b>108</b>	<b>111</b>	<b>112</b>
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta$ [ppm]	22.8	30.2	49.0	29.4	30.5

**Tabelle 4.5.1:**  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **104**, **106**, **108**, **111** und **112**.

Die Verschiebungen dieser Signale liegen jeweils in dem typischen Bereich für Diazaborole<sup>27</sup> (**104**), Diazaborolidine<sup>50</sup> (**106**, **111**), Dibromborane<sup>60</sup> (**108**) und Catecholborane<sup>60</sup> (**112**).

### 4.5.3 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **114** und **116**

Von den Verbindungen **114** und **116** können durch die Kristallisation aus Chloroform (**116**) bzw. aus Benzol (**114**) Einkristalle erhalten werden. Abbildung 4.5.1 zeigt die Strukturen dieser Verbindungen im Einkristall.



**Abbildung 4.5.1:** Strukturen der Verbindungen **114** (links) und **116** (rechts) im Kristall.

Eine Auswahl wichtiger Bindungsparameter der Verbindungen **114** und **116** findet sich in Tabelle 4.5.2.

Die beobachteten Bindungslängen innerhalb der Dimesitylboryleinheit der Verbindung **114** sind praktisch identisch zu den Strukturen von literaturbekannten Dimesitylborylgruppen.<sup>36</sup> Auch die Bindungslängen innerhalb der Thiophenbrücke von **114** sind identisch mit denen im Benzodiazaborolderivat **43**.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

114		116	
Bindungslänge [Å]			
C(1)–C(2)	1.378(2)	C(7)–C(8)	1.358(3)
C(1)–C(10)	1.458(2)	C(8)–C(9)	1.427(3)
C(13)–B(1)	1.547(2)	C(9)–C(10)	1.202(3)
C(14)–B(1)	1.585(2)	C(10)–C(11)	1.426(3)
C(23)–B(1)	1.580(2)	C(14)–C(17)	1.442(3)
Torsions- und Bindungswinkel [°]			
C(2)–C(1)–C(10)–C(11)	141.1	C(7)–C(8)...C(11)–C(15)	16.7
C(13)–B(1)–C(14)–C(15)	55.4	C(8)–C(10)–C(11)	179.0
C(13)–B(1)–C(23)–C(28)	61.9	C(9)–C(10)–C(11)	178.3

**Tabelle 4.5.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å), Torsionswinkel (°) und Bindungswinkel (°) der Verbindungen **114** und **116**.

Die Bindungslängen und –winkel innerhalb der Indoleinheiten der Verbindungen **114** und **116** entsprechen denen anderer Indolderivate beinhalten.<sup>61</sup> Die Bindungsparameter der phenylacetylen-substituierten Verbindung **116** zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit denen der bereits diskutierten Verbindungen **47-49** (Kap. 4.2.4).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.6.4 Photophysikalische Daten der Verbindungen 31, 104, 106, 111, 112 und 114-116

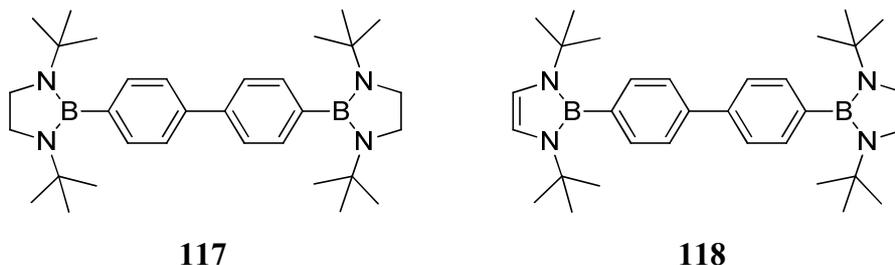
Um potentielle „Charge Transfer“ Phänomene in den Verbindungen **104**, **106**, **111**, **112** und **114** zu untersuchen, werden die photophysikalischen Daten dieser Verbindungen in Tabelle 4.6.3, denen der Benzodiazaborolverbindung **43** und denen des Grundkörpers **31** gegenüber gestellt.

		$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	Solvatochrome Verschiebung (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>104</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	331	6100	383	3800	1400	0.01
	THF	332	6800	400	5200		0.01
<b>106</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	331	14100	381	4100	1100	0.01
	THF	331	21000	396	5200		0.01
<b>111</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	330	21800	373	3800	1200	0.04
	THF	334	20800	392	5000		0.05
<b>112</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	335	16800	387	4100	2000	0.01
	THF	333	17000	410	6100		0.01
<b>114</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	392	18700	438/463	2600/3800	300/1500	0.97
	THF	395	20200	472	4100		0.93
<b>31</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	323	20500	360	3000	2300	0.01
	THF	323	18300	384	5300		0.01
<b>43</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	345	19400	439	5100	2600	0.81
	THF	350	20100	482	7700		0.46

**Tabelle 4.5.3:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **31**, **43**, **104**, **106**, **111**, **112** und **114**.

Für Verbindung **114** sind in Cyclohexan zwei Emissionsmaxima angegeben, da hier zwei Emissionsmaxima gefunden werden (Abb. 4.5.2). Die Verbindungen **104**, **106** und **111** weisen nahezu identische Absorptions- und Emissionsmaxima auf. Die solvatochrome Verschiebung liegt bei ihnen zwischen 1100 und 1400 cm<sup>-1</sup>, was für eine geringe Ladungstrennung im angeregten Zustand spricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Bor-Stickstoff-Heterocyclen in diesen Verbindungen nicht als Donorgruppen fungieren. Dies steht allerdings im Gegensatz zu den Ergebnissen der Verbindungen **117** und **118**, deren photophysikalische Daten, vor allem bei Verbindung **118** mit einer solvatochromen Verschiebung von 5500 cm<sup>-1</sup>, einen internen „Charge Transfer“ nahelegen.<sup>13</sup>

#### 4. Ergebnisse und Diskussion



Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind auf die Veränderung des  $\pi$ -Systems zurück zu führen. In Verbindung **118** ist das HOMO vermutlich auf dem Diazaborolsubstituenten und das LUMO auf der Biphenyleinheit (analog zu Verbindung **17** Kap. 4.1.5) lokalisiert, was zu einem internen „Charge Transfer“ und somit auch zu einer hohen solvatochromen Verschiebung führt. Im Gegensatz hierzu ist das HOMO in den Verbindungen **104**, **106**, **111** und **112** nicht auf dem Bor-Heterocyclus, sondern auf der Thiophenbrücke lokalisiert, wodurch es nicht zu einem internen „Charge Transfer“ und somit zu einer kleinen solvatochromen Verschiebung führt. Dieser Befund wird durch den Vergleich der Verbindungen **40** und **41** mit **43** und **44** (Kap. 4.2.6) bestätigt, da hier in den Verbindungen **43** und **44** deutlich höhere Anteile des HOMO auf den  $\pi$ -Systemen lokalisiert sind.

Die Referenzverbindung **31**, die an der Thiophenbrücke lediglich eine Dimesitylborylgruppe trägt, weist mit  $2300\text{ cm}^{-1}$  eine höhere solvatochrome Verschiebung auf, als die Verbindungen **104**, **106**, **111**, **112** und **114**. Daher kann anhand der Größe der solvatochromen Verschiebung bei diesen Verbindungen keine Aussage über die Donoreigenschaft der Heterocyclen machen. Auffällig sind allerdings sehr deutliche Unterschiede in den Quantenausbeuten dieser Verbindungen. Sowohl der Grundkörper **31**, als auch die Verbindungen **104**, **106**, **111** und **112** weisen maximal eine Quantenausbeute von 5% auf. Bei den Verbindungen **43** und **114** liegen die Quantenausbeuten in Cyclohexan hingegen bei 81% und 97%. Dies kann durch eine stark veränderte Orbitalsituation erklärt werden.

In Tabelle 4.5.4 sind die photophysikalischen Daten der indolsubstituierten Verbindungen **114-116** denen ihrer Benzodiazaborolanaloga **43**, **48** und **52** gegenübergestellt. Die Emissionsspektren der Verbindungen **43** und **114** weisen eine Bandenstruktur auf.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

		$\lambda_{\max, \text{abs}}$ (nm)	$\epsilon$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max, \text{em}}$ (nm)	Stokes Shift (cm <sup>-1</sup> )	Solvatochromer Shift (cm <sup>-1</sup> )	$\Phi_{\text{fl}}$
<b>43</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	345	19400	439	5100	2600	0.81
	THF	350	20100	482	7700		0.46
<b>114</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	392	18700	438/463	2600/3800	300/1500	0.97
	THF	395	20200	472	4100		0.93
<b>48</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	342	21300	401/422	3700/5100	4200/5600	0.99
	THF	341	18100	502	9300		0.02
<b>115</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	370	35200	403	3100	4000	0.51
	THF	374	28800	469	6100		0.29
<b>52</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	343	7400	411	4100	4500	0.21
	THF	339	12000	477	8600		0.05
<b>116</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	376/357	13700	403	1800	4500	0.08
	THF	353	28600	457	6300		0.01

**Tabelle 4.5.4:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen **43**, **48**, **52** und **114-116**.

Alle in Tabelle 4.5.4 dargestellten Verbindungen weisen eine deutliche Solvatochromie auf, was für einen polaren angeregten Zustand spricht. Dies äußert sich bei den Verbindungen **48**, **52**, **115** und **116** auch in einer solvatochromen Verschiebung von über 4000 cm<sup>-1</sup>. Da diese Werte in dem Bereich der Verbindungen **40**, **41** und **53** liegen (Kap. 4.2.5) kann davon ausgegangen werden, dass hier ebenfalls ein interner „Charge Transfer“ stattfindet.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Indol- und Benzodiazaborolverbindungen zeigt sich in der Größe des Stokes Shift in Cyclohexan. Dieser ist bei den Benzodiazaborolderivaten generell deutlich größer als bei den analogen Indolverbindungen. Diese Ergebnisse unterstützen die in Kapitel 4.2.6 diskutierten Rechnungen, die zeigen, dass eine Konformationsänderung in der Diazaboroleinheit für den hohen Stokes Shift verantwortlich ist.

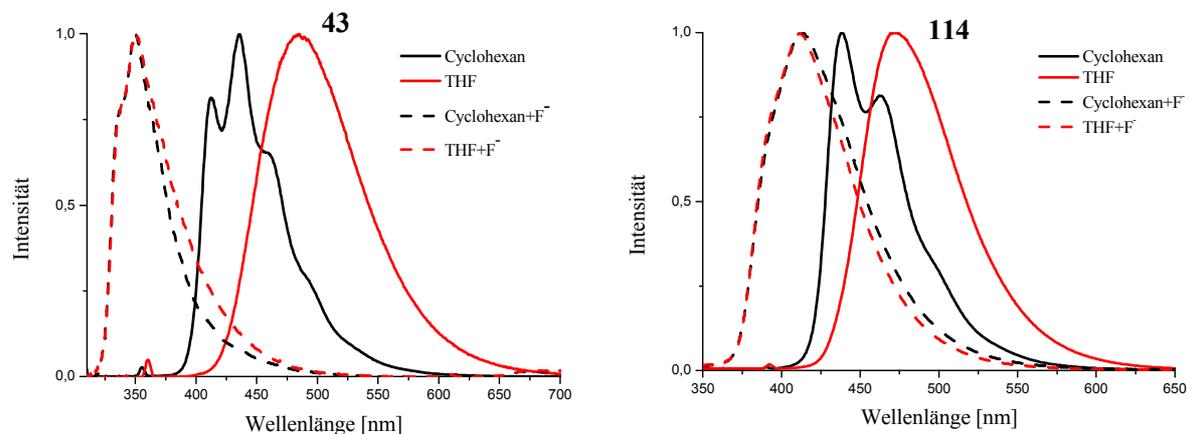
### 4.5.5 Nachweis des „Charge Transfer“ Charakters der Verbindungen **43**, **48**, **114** und **115** durch die Zugabe von Fluoridionen

Durch die Zugabe von Fluoridionen zu Lösungen der Verbindungen **31**, **43**, **104**, **106**, **111**, **112**, **114** und **115** kann die Anwesenheit eines internen „Charge Transfer“ innerhalb des Moleküls nachgewiesen werden. Durch die Zugabe von 1.1 Äquivalenten Fluorid wird bei den Verbindungen **31**, **104**, **106**, **111** und **112** die Emission quantitativ gequencht und es tritt auch keine neue Emissionsbande auf.

Bei den Verbindungen **43**, **48**, **114** und **115** verschwindet das Emissionsmaximum durch die Zugabe von Fluoridionen zwar auch, allerdings tritt hier eine neue hypsochrom verschobene

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Bande auf. Abbildung 4.5.2 zeigt die Emissionsspektren der Verbindungen **43** und **114** jeweils vor und nach der Zugabe von Fluoridionen.



**Abbildung 4.5.2:** Emissionsspektren der Verbindungen **43** und **114** jeweils vor und nach der Zugabe von Fluoridionen.

Da die Daten von Verbindung  $[48+F]^-$  bereits in Kapitel 4.2.8 diskutiert wurden sind in Tabelle 4.5.5 nur die Daten der Verbindungen  $[43+F]^-$ ,  $[114+F]^-$  und  $[115+F]^-$  wiedergegeben.

		$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)	Stokes Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[43+F]^-$	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{12}$	305	20800	350	3900
	THF	309	20200	350	4200
$[114+F]^-$	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{12}$	324	13600	413	6000
	THF	331	16300	411	5800
$[115+F]^-$	<i>c</i> - $\text{C}_6\text{H}_{12}$	325	39000	355	2500
	THF	326	31800	359	4100

**Tabelle 4.5.5:** Ausgewählte photophysikalische Daten der Verbindungen  $[43+F]^-$ ,  $[114+F]^-$  und  $[115+F]^-$ .

Die thiophenverbrückten Verbindungen  $[43+F]^-$  und  $[114+F]^-$  zeigen analog zu Verbindung  $[49+F]^-$  keine Solvatochromie mehr. Dies wird durch das Fluoridion auf der Dimesitylborylgruppe hervor gerufen, wodurch kein „Charge Transfer“ mehr stattfinden kann. Die Verbindung  $[115+F]^-$  weist zwar noch eine geringe Solvatochromie auf, diese ist nun allerdings deutlich kleiner als in Verbindung **115**. Analog zu Verbindung  $[48+F]^-$  (Kap. 4.2.8) ist die geringe Solvatochromie auf eine kleine Ladungsverschiebung innerhalb des  $\pi$ -Systems zurück zu führen.

### 5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.<sup>62</sup> Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt und von jeglicher Luft und Feuchtigkeit befreit. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.<sup>63</sup>

### 5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik

#### **Kernresonanzspektren:**

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) unter Schutzgas durchgeführt. Die Heterokernspektren sind  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelt gemessen worden.

#### **$^1\text{H}$ -NMR:**

Bruker AM Avance DRX 500 (500,1 MHz)

Als interner Standard dient das Signal des partiell undeuterten Lösungsmittels, das auf externes TMS referenziert wird.

#### **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**

Bruker AM Avance DRX 500 (125,75 MHz)

Als interner Standard dient das Signal des partiell undeuterten Lösungsmittels, das auf externes TMS referenziert wird.

#### **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**

Bruker AM Avance DRX 500 (160,46 MHz), Externer Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

#### **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**

Bruker AM Avance DRX 500 (470.60 MHz), Externer Standard  $\text{CFCl}_3$ .

#### **Elementaranalysen:**

Analytisches Labor der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld.

## 5. Experimenteller Teil

---

### **Massenspektren:**

VG Autospec sectorfield mass spectrometer (Micromass), EI-Mode: Ionisierungsenergie 70 eV Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperaturprogramm von 20°C – 650°C. Es werden die charakteristischen Peaks angegeben, bei Isotopenmustern der signalstärkste Peak.

### **Röntgenstrukturanalysen:**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler an der Universität Bielefeld angefertigt. Diffraktometer: 1.) Bruker Nonius KappaCCD, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL-PLUS bzw. SHELXL-93. Verwendete Röntgenstrahlung:  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ); 2.) Bruker AXS X8, Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXTL-PLUS bzw. SHELXL-93. Verwendete Röntgenstrahlung:  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ .

### **UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren:**

Die Messungen der UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden von Lena Böbling und Stefanie Schwedler aus der Arbeitsgruppe PCI an der Universität Bielefeld durchgeführt. Absorptionsspektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer aufgenommen (Shimadzu UV-2550). Alle anderen Spektren wurden mit einem Anregungs-Emissions-Spektrometer gemessen, für Details siehe: S. Schwedler, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2009** und L. Böling, Universität Bielefeld, *Masterarbeit*, **2011**.

### 5.3 Literaturbekannte Verbindungen

**- 1-Brom-4-iodbenzol (1):**

Iodierung von Brombenzol mit Iod in Gegenwart von UHP.<sup>64</sup>

**- 2-Brom-5-iodbenzonitril (2):**

Bromierung von 2-Aminobenzonitril<sup>65</sup> und folgender Diazotierung mit anschließender in situ-Sandmeyer-Reaktion.<sup>66</sup>

**- Substituierte Phenylacetylene (4-8):**

Sonogashira-Kupplung von Trimethylsilylacetylen und dem entsprechenden Halogenaromaten.<sup>67</sup>

**- Bromsubstituierte Diphenylacetylene (9-15):**

Sonogashira-Kupplung von **1** bzw. **2** mit den entsprechenden Phenylacetylenen (**3-8**).<sup>30</sup>

**- 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (23):**

Darstellung aus Bortribromid und *N,N'*-Diethylphenylendiamin<sup>68</sup> in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.<sup>10</sup>

**- Dimesitylfluorboran (29):**

Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit Bortrifluorid-etherat.<sup>69</sup>

**- 5,5'-Dibrom-2,2'-dithiophen (32):**

Bromierung von Dithiophen<sup>70</sup> mit NBS.<sup>71</sup>

**- Trimethylsilyl-ethinylthiophen (34):**

Sonogashira-Kupplung von 2-Bromthiophen<sup>72</sup> und Trimethylsilylacetylen.<sup>73</sup>

**- 1-Brom-4-dimesitylborylbenzol (37):**

Lithiierung von 1,4-Dibrombenzol in THF bei -78 °C und Reaktion mit Dimesitylfluorboran (**29**).<sup>74</sup>

## 5. Experimenteller Teil

---

### **-4-Brom-4'-dimesitylborylbiphenyl (38):**

Lithiierung von 4,4'-Dibrombiphenyl in THF bei -78 °C und Reaktion mit Dimesitylfluorboran (29).<sup>46</sup>

### **- 4-Dimesitylborylphenylacetylen (46):**

Lithiierung von Trimethylsilyl-ethinyl-4-dimesitylborylbenzol und Reaktion mit Dimesitylfluorboran (29) und anschließendem Entschützen mit Kaliumcarbonat.<sup>75</sup>

### **- Phenyldibromboran (59) und 2-Thienyldibromboran (60):**

Bor-Silizium-Austausch von Trimethylsilylbenzol bzw. Trimethylsilylthiophen und Bortribomid.<sup>76</sup>

### **- 2-Phenylethinyl-benzodiazaborol (100):**

Deprotonierung der entsprechenden Acetylene in *n*-Hexan bei Raumtemperatur und Reaktion mit 2-Brombenzodiazaborol (23).<sup>25</sup>

### **- 2-Brom-di-*tert*-butyl-diazaborol (103):**

Umsetzung von Glyoxal-bis-(*tert*-butylimin)<sup>77</sup> mit Bortribromid;<sup>78</sup> und Reduktion mit Natriumamalgam.<sup>12</sup>

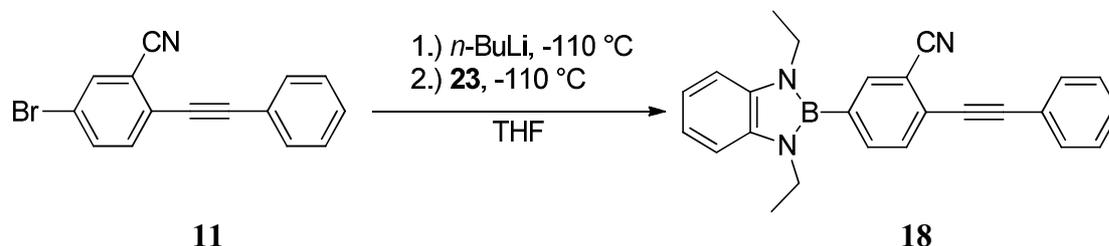
### **-2-Bromo-di-*tert*-butyl-diazaborolidin (105):**

Umsetzung von *N,N'*-Di-*tert*-butylethylendiamin<sup>79</sup> mit Bortribromid.<sup>80</sup>

### **- *N*-Methyl-2-iodindol (113):**

Alkylierung von 2-Iodindol mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumhydrid.<sup>81</sup>

## 5.4 Synthesen der Verbindungen

5.4.1 Synthese von 2[3'-Cyano-4'-(phenylethynyl)phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**18**)

1.1 g (3.9 mmol) 5-Brom-2-(phenylethynyl)benzonitril (**11**) werden in 40 mL THF auf  $-110\text{ °C}$  gekühlt. Nun werden 2.4 mL (3.9 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Nach 20 Minuten wird die Lösung von 0.98 g (3.9 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) in 10 mL THF zugetropft. Die resultierende Lösung wird 4 Stunden bei  $-110\text{ °C}$  und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in 30 mL *n*-Hexan suspendiert und heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wird erneut mit 20 mL heißem *n*-Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan bei  $-35\text{ °C}$  umkristallisiert, wodurch 1.14 g (3.0 mmol, 78%) des Rohproduktes in Form eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten werden. Umkristallisieren aus Diethylether bei  $-35\text{ °C}$  liefert 0.81 g (2.2 mmol, 55%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 0.96$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.33 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.98 (m, 3H, H-Phenyl, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.15 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$ , 1H, H-Benzonitril), 7.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ , 1H, H-Benzonitril), 7.46 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2\text{ Hz}$ , H-Benzonitril), 7.64 (m, 2H, H-Phenyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 16.0$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 86.4 (s, C-Acetylen), 96.9 (s, C-Acetylen), 109.4 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 115.8 (s, C-CN), 117.8 (s, C-CN), 119.5 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 122.3 (s, C-Phenyl), 127.1 (s, C-Benzonitril), 128.6 (s, *m*-CH-Phenyl), 129.2 (s, *p*-CH-Phenyl), 131.3 (s, CH-Benzonitril), 132.2 (s, *o*-CH-Phenyl), 136.7 (s, CH-Benzonitril), 137.0 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 137.3 (s, CH-Benzonitril) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 27.4$  (s) ppm.

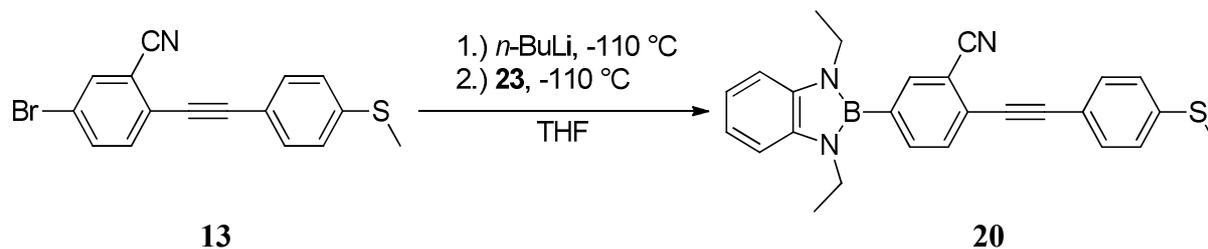
**MS/EI (m/z):** 375.1 [ $\text{M}^+$ ].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BN}_2$  [375.27]

Ber.:	C 80.01%	H 5.91%	N 11.20%
Gef.:	C 79.20%	H 5.92%	N 11.02%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.2 Synthese von 2[3'-Cyano-4'-(4-methylthiophenylethynyl)phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**20**)



0.91 g (2.77 mmol) 5-Brom-2-(4-methylthiophenylethynyl)benzonitril (**13**) werden in 25 mL THF gelöst und auf  $-110\text{ °C}$  gekühlt. Nun werden 1.75 mL (2.8 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Die Lösung wird 20 Minuten bei  $-110\text{ °C}$  gehalten, bevor 0.7 g (2.77 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**), gelöst in 5 mL THF, langsam zugetropft werden. Nach 2 Stunden wird die Lösung im auftauenden Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur weiter gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der resultierende Feststoff 16 Stunden mit *n*-Hexan extrahiert. Während der Extraktion fällt ein mikrokristalliner rötlicher Feststoff aus. Die flüssige Phase wird abdekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Chloroform wird das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten (0.81 g, 1.92 mmol, 69%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.97$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 3.35 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{S-C=CH-CH}$ ), 6.98 (m, 2H,  $\text{CH=CH-CH=CH}$ ), 7.15 (m, 2H,  $\text{CH=CH-CH=CH}$ ), 7.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.48 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-Benzonitril), 7.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{S-C=CH-CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.3$  (s,  $\text{OCH}_3$ ), 16.0 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 86.5 (s, C-Acetylen), 97.6 (s, C-Acetylen), 109.4 (s,  $\text{CH=CH-CH=CH}$ ), 115.7 (s, C-CN), 117.9 (s, C-CN), 118.1 (s, C-Phenyl), 119.5 (s,  $\text{CH=CH-CH=CH}$ ), 125.7 (s,  $\text{H}_3\text{CS-C=CH}$ ), 127.3 (s, C-Benzonitril), 131.0 (s, CH-Benzonitril), 132.4 (s,  $\text{H}_3\text{CS-C=CH-CH}$ ), 136.7 (s, CH-Benzonitril), 137.0 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 137.3 (s, CH-Benzonitril), 141.5 (s, C- $\text{SCH}_3$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 27.5$  (s) ppm.

MS/EI (m/z): 421.1 [ $\text{M}^+$ ].

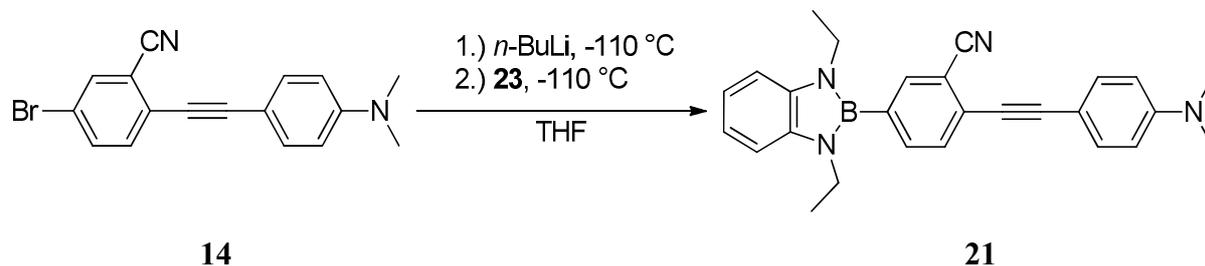
Elementaranalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{S}$  [421.36]

Ber.:	C 74.11%	H 5.74%	N 9.97%	S 7.61%
Gef.:	C 73.58%	H 5.70%	N 9.80%	S 7.36%

Röntgenstrukturanalyse: CCDC-780603.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.3 Synthese von 2[3'-Cyano-4'-(4''-(dimethylamino)phenylethynyl)]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (21)



Eine Lösung von 0.88 g (2.71 mmol) 5-Brom-2-(4-dimethylaminophenylethynyl)benzonitril (**14**) in 40 mL THF wird auf  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nun werden 1.7 mL (2.72 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Die Lösung wird 30 Minuten bei  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, bevor 0.68 g (2.71 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) gelöst in 5 mL THF langsam zugetropft werden. Nach 1.5 Stunden wird die Lösung im auftauenden Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gehalten. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der resultierende Feststoff 4 Tage mit *n*-Hexan extrahiert. Während der Extraktion fällt ein mikrokristalliner grüner Feststoff aus. Von diesem wird abdekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Umkristallisieren und aus THF liefert das Produkt in Form hellgelber Kristalle (0.8 g, 1.9 mmol, 71%).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1.34$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.02 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)$ ), 3.79 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}=\text{CH-CH}$ ), 7.09 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}$ ), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}$ ), 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}=\text{CH-CH}$ ), 7.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.84 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H-Benzonitril) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 15.3$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 36.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 39.1 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 83.6 (s, C-Acetylen), 97.8 (s, C-Acetylen), 107.4 (s, C-Phenyl), 108.1 (s,  $\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}$ ), 110.6 (s,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-C}=\text{CH}$ ), 113.3 (s, C-CN), 117.2 (s, C-CN), 118.1 (s,  $\text{CH}=\text{CH-CH}=\text{CH}$ ), 127.2 (s, C-Benzonitril), 129.9 (s, CH-Benzonitril), 132.3 (s,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-C}=\text{CH-CH}$ ), 135.8 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 136.0 (s, CH-Benzonitril), 136.2 (s, CH-Benzonitril), 149.7 (s, C- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 27.6$  (s) ppm.

**MS/EI (m/z):** 418.3 [ $\text{M}^+$ ].

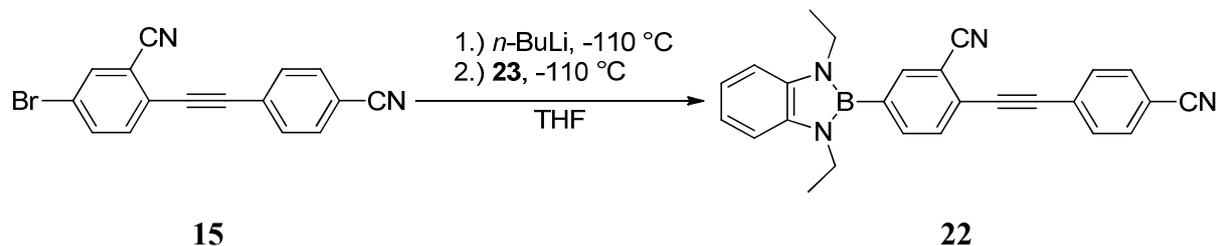
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BN}_4$  [418.43]

Ber.:	C 77.52%	H 6.51%	N 13.39%
Gef.:	C 77.30%	H 6.37%	N 13.43%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-780602.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.4 Synthese von 2[3'-Cyano-4' [4''-cyanophenylethynyl]phenyl]-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**22**)



0.88 g (2.87 mmol) 5-Brom-2-(4-cyanophenylethynyl)benzonitril (**15**) werden in 40 mL THF gelöst und auf -110 °C gekühlt. Nun werden 1.8 mL (2.88 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft. Die Lösung wird 20 Minuten bei -110 °C gehalten, bevor 0.7 g (2.77 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) gelöst in 5 mL THF langsam zugetropft werden. Nach 1 Stunde wird die Lösung im auftauenden Kältebad langsam erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig im Hochvakuum entfernt und der resultierende Feststoff 3 Tage mit *n*-Hexan extrahiert. Während der Extraktion fällt ein mikrokristalliner hellgrüner Feststoff aus. Vom diesem wird abdekantiert. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet und dann aus THF umkristallisiert. Das Produkt wird in Form farbloser Kristalle erhalten (0.89 g, 2.22 mmol, 77%).

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.32 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.76 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.09 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.15 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, CN-C=CH-CH), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, CN-C=CH-CH), 7.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 1H, H-Benzonitril), 7.89 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H-Benzonitril) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ = 16.4 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 89.7 (s, C-Acetylen), 94.3 (s, C-Acetylen), 109.4 (s, CH=CH-CH=CH), 112.6 (s, CN-C=CH-CH), 115.5 (s, C-CN), 117.7 (s, CN-C=CH-CH), 118.4 (s, C-CN), 119.4 (s, CH=CH-CH=CH), 126.0 (s, C-Phenyl), 126.9 (s, C-Benzonitril), 131.7 (s, CH-Benzonitril), 132.2 (s, CN-C=CH), 132.5 (s, CN-C=CH-CH), 136.8 (s, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), 137.3 (s, CH-Benzonitril), 137.4 (s, CH-Benzonitril).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):** δ = 27.4 (s) ppm.

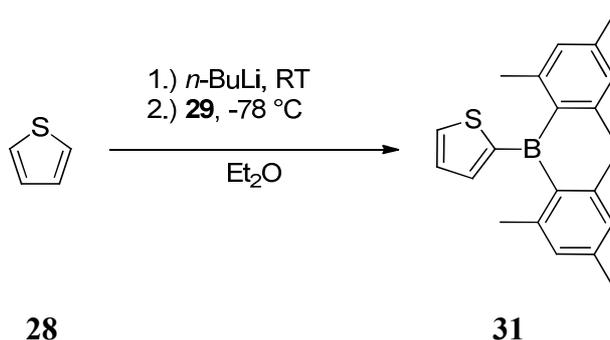
**MS/EI (m/z):** 400.2 [M<sup>+</sup>].

**Elementaranalyse:** C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>4</sub> [400.28]

Ber.:	C 78.01%	H 5.29%	N 14.00%
Gef.:	C 77.90%	H 5.27%	N 13.71%

**Röntgenstrukturanalyse:** eick12 (Anhang)

### 5.4.5 Synthese von 2-(Dimesitylboryl)thiophen (31)



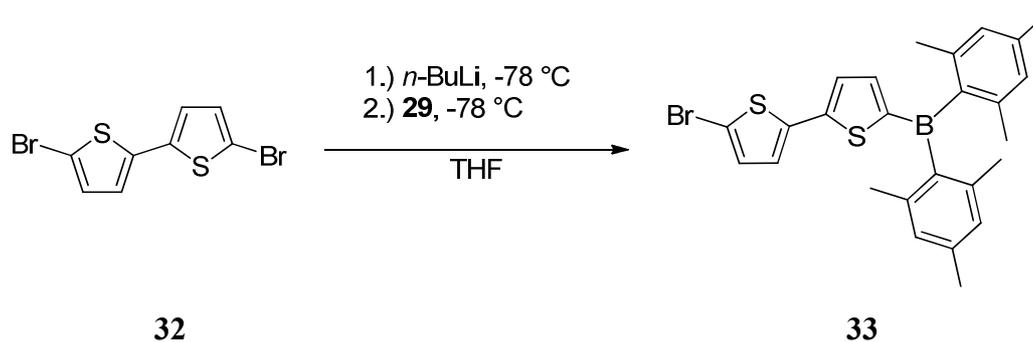
Eine Lösung von 1.5 g (17.8 mmol) Thiophen (**28**) in 50 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 11.2 mL (17.9 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt und 30 Minuten gerührt. Nun wird die Lösung auf -78 °C gekühlt, bevor eine Lösung 5.9 g (17.8 mmol) Dimesitylfluorboran (**29**) in 30 mL Diethylether zugegeben werden. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 16 Stunden wird der Ansatz mit 200 mL Wasser versetzt und zweimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Cyclohexan) gereinigt. Es werden 4.85 g (14.6 mmol, 82%) des Produktes in Form eines farblosen Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 2.18 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.23 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 6.80 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 6.86 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.5, 3.2 Hz, 1H, H-Thienyl), 7.38 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, 1H, H-Thienyl), 7.45 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-Thienyl) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 66.2 ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.6 Synthese von 5-Brom-5'-dimesitylboryl-2,2'-dithiophen (**33**)

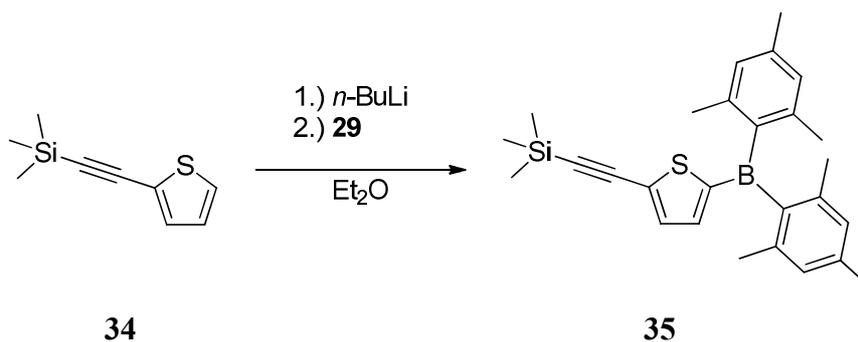


2.9 mL (4.64 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei  $-78\text{ °C}$  sehr langsam zu einer Lösung von 1.34 g (4.24 mmol) 5,5'-Dibrom-2,2'-dithiophen (**32**) in 40 mL THF getropft. Nach 30 Minuten wird der Ansatz eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie erneut auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und eine Lösung von 1.11 g (4.24 mmol) Dimesitylfluorboran (**29**) in 30 mL *n*-Pentan zugegeben wird. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 100 mL Wasser zugegeben werden. Die wässrige Phase wird zweimal mit 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Cyclohexan) gereinigt, wodurch 1.35 g (2.74 mmol, 67%) des Produktes in Form eines hellgelben Öls erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 2.12$  (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.29 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 6.82 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 6.95 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 6.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, H-Dithienyl), 7.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, H-Dithienyl), 7.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, H-Dithienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 65.3$  ppm.

### 5.4.7 Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**35**)



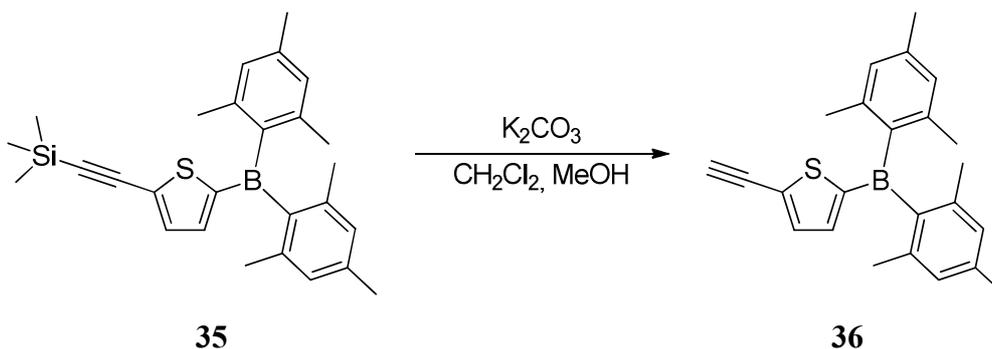
0.8 g (4.44 mmol) 2-(Trimethylsilylethynyl)thiophen (**34**) werden in 20 mL Diethylether bei Raumtemperatur mit 2.77 mL (4.44 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) deprotoniert. Nach 1.5 Stunden wird eine Lösung von 1.2 g (4.44 mmol) Dimesitylfluorboran (**29**) in 25 mL Diethylether zugegeben und der Ansatz 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden 50 mL gesättigter Kochsalzlösung zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (1.81 g, 4.22 mmol, 95%) wird anhand seiner NMR-Spektren identifiziert und ohne weitere Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 0.16$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 2.15 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.18 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 6.76 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 2.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H, H-Thienyl), 7.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H, H-Thienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = -0.5$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 21.1 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.4 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 98.4 (s, C $\equiv$ C-SiMe<sub>3</sub>), 102.8 (s, C $\equiv$ C-SiMe<sub>3</sub>), 128.7 (s, CH-Mesityl), 134.4 (s, CH-Thienyl), 136.4 (s, C-Thienyl), 138.8 (s, *p*-C-Mesityl), 139.9 (s, CH-Thienyl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, BC-Mesityl), 152.7 (s, BC-Thienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 65.2$  ppm.

5.4.8 Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(ethinyl)thiophen (**36**)



1.81 g (4.22 mmol) 2-(Dimesitylboryl)-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**35**) werden in einer Mischung aus jeweils 50 mL Dichlormethan und Methanol gelöst. Nach der Zugabe von 2 g Kaliumcarbonat wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird mit 100 mL Wasser gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Cyclohexan,  $R_f = 0.4$ ) gereinigt. Es werden 0.93 g (2.61 mmol, 62%) des Produktes in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

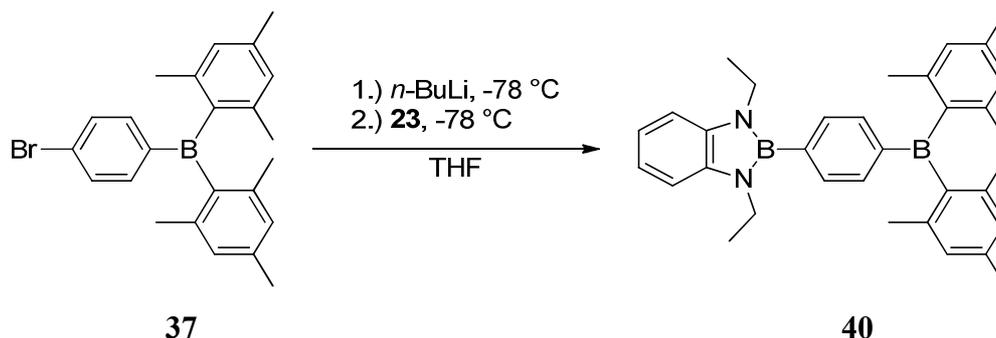
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.15$  (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.18 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.98 (s, 1H, H-Acetylen), 6.76 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 7.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, 1H, H-Thienyl), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz, 1H, H-Thienyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.1$  (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.4 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 77.1 (s, C $\equiv$ C-H), 85.0 (s, C $\equiv$ C-H), 128.6 (s, CH-Mesityl), 134.2 (s, C $\equiv$ C-C), 134.9 (s, CH-Thienyl), 138.9 (s, *p*-C-Mesityl), 139.8 (s, CH-Thienyl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, BC-Mesityl), 152.8 (s, BC-Thienyl) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 65.9$  ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.9 Synthese von 4-(Dimesitylboryl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)benzol (40)



1.90 mL (3.04 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 1.20 g (2.96 mmol) 1-Brom-4-(dimesitylboryl)benzol (**37**) in 25 mL THF getropft. Die Lösung wird eine Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor 0.75 g (2.96 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben werden. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt werden. Der Rückstand wird dreimal mit 25 mL heißem *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch 0.99 g (1.99 mmol, 67%) des Produktes in Form eines farblosen mikrokristallinen Feststoffes erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.07$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.22 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 3.56 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.84 (s, 4H, H-Mesityl), 7.00 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ , 2H, CH-Phenyl) 7.79 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ , 2H, CH-Phenyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 16.0$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.1 (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.5 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 37.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.2 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 119.1 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.6 (s, CH-Mesityl), 133.3 (s, CH-Phenyl), 135.9 (s, CH-Phenyl), 137.3 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 138.7 (s, *p*-C-Mesityl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 142.1 (s, BC-Mesityl), 146.2 (s, BC-Phenyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 28.4$  (s, B-Benzodiazaborol), 74.2 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

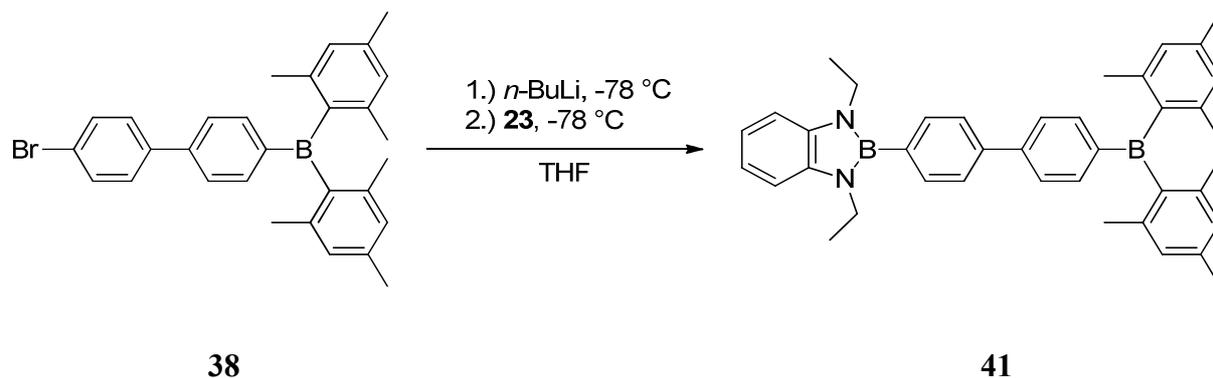
**MS/EI (m/z):** 498 [ $\text{M}^+$ , 100%], 378 [ $\text{M}^+$ -MesH, 95%].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2$  [498.32]

Ber.:	C 81.95%	H 8.09%	N 5.62%
Gef.:	C 81.89%	H 7.99%	N 5.43%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.10 Synthese von 4-(Dimesitylboryl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)biphenyl (**41**)



Eine Lösung von 1.80 g (3.74 mmol) 4-Brom-4'-(dimesitylboryl)biphenyl (**38**) in 40 mL THF wird auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und mit 2.40 mL (3.84 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde werden 0.97 g (3.84 mmol) reines 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben und ein weitere Stunde bei  $-78\text{ °C}$  gerührt. Hierauf wird das Rühren 16 Stunden bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol suspendiert und die Salze abfiltriert. Durch Einengen des Lösungsmittels und zweitägiger Lagerung bei  $-35\text{ °C}$  werden 1.16 g (2.02 mmol, 54%) des Produktes in Form eines farblosen mikrokristallinen Feststoffes erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.12$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.23 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 3.82 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.85 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 7.04 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-Biphenyl), 7.63 (m, 4H, H-Biphenyl), 7.81 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, H-Biphenyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 16.1$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.1 (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.6 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 37.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.2 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 119.1 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 126.8 (s, CH-Biphenyl), 127.0 (s, CH-Biphenyl), 128.7 (s, CH-Mesityl), 134.1 (s, CH-Biphenyl), 137.3 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 137.4 (s, CH-Biphenyl), 138.7 (s, CH-Biphenyl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 140.9 (s, C-Biphenyl), 142.1 (s, BC-Mesityl), 144.6 (s, C-Biphenyl), 145.2 (s, BC-Biphenyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 28.2$  (s, B-Benzodiazaborol), 73.8 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

**MS/EI (m/z):** 574 [ $\text{M}^+$ , 52%], 454 [ $\text{M}^+$ -MesH, 64%], 248 [BMes<sub>2</sub>, 100%].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  [574.41].

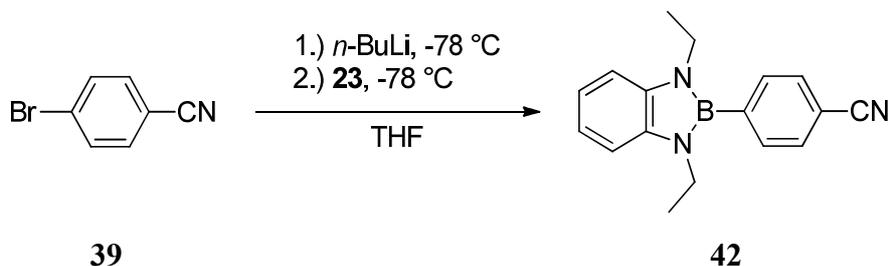
Ber.: C 74.69% H 7.03% N 4.25%

Gef.: C 74.98% H 7.30% N 4.14%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-832085.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.11 Synthese von 4-(Cyano)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)benzol (42)



Eine Lösung von 0.28 g (1.53 mmol) 4-Brombenzonitril (**39**) in 30 mL THF wird auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und dann langsam mit 0.95 mL (1.53 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Der Ansatz wird 30 Minuten bei  $-78\text{ °C}$  gehalten, bevor 0.39 g (1.53 mmol) an reinem 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben werden. Die nun orangegelbe Lösung wird eine weitere Stunde bei  $-78\text{ °C}$  gehalten und dann im auftauenden Kältebad bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 80 mL *n*-Hexan suspendiert und heiß filtriert. Lagerung des Filtrates über Nacht bei  $-35\text{ °C}$  liefert 0.34 g (1.23 mmol, 81%) des Produktes in Form farbloser Kristalle.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 0.98$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.37 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.98 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.12 (m, 4H, H-Phenyl), 7.15 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 16.0$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.4 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 112.8 (s, C-CN), 118.8 (s, C-CN), 119.5 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 131.1 (s, CH-Phenyl), 133.0 (s, CH-Phenyl), 137.0 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 28.0$  (s) ppm.

**MS/EI (m/z):** 275.3 [ $\text{M}^+$ , 100%], 260.2 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 59%], 231.2 [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$ , 33%].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BN}_3$  [275.16].

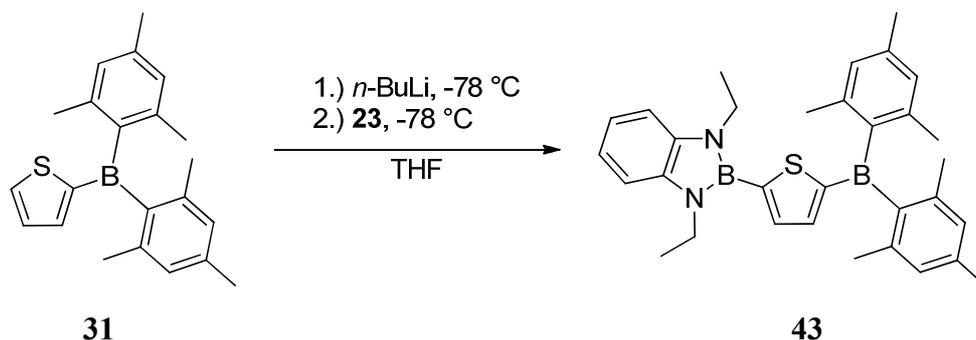
Ber.: C 74.21% H 6.59% N 15.27%

Gef.: C 74.25% H 6.73% N 15.26%

**Röntgenstrukturanalyse:** eick08 (Anhang)

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.12 Synthese von 2-(Dimesitylboryl)-5-(1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (43)



Eine Lösung von 0.85 g (2.56 mmol) 2-Dimesitylborylthiophen (**31**) in 40 mL THF wird auf -78 °C gekühlt und mit 1.75 mL (2.8 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexane) tropfenweise versetzt. Die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie erneut auf -78 °C gekühlt und mit 0.65 g (2.56 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) versetzt wird. Der Ansatz wird für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird das resultierende grüne Öl mittels Kurzwegdestillation (350 °C, 10<sup>-6</sup> bar) von farbigen Verunreinigungen befreit. Kristallisation dieses Öls aus *n*-Pentan bei -35 °C liefert 0.80 g (0.88 mmol, 67%) des Produktes als farblose Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 1.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.32 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 3.65 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.84 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 6.93 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.11 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-Thienyl), 7.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-Thienyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 14.8 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.9 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 22.4 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 36.6 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 108.1 (s, CH=CH-CH=CH), 118.2 (s, CH=CH-CH=CH), 127.5 (s, CH-Mesityl), 134.6 (s, CH-Thienyl), 136.1 (s, *p*-C-Mesityl), 137.5 (s, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), 139.7 (s, *o*-C-Mesityl), 140.2 (s, CH-Thienyl), 140.6 (s, BC-Mesityl), 153.8 (s, BC-Thienyl) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 26.3 (s, B-Benzodiazaborol), 66.0 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

**MS/EI (m/z):** 504 [M<sup>+</sup>, 100%], 384 [M<sup>+</sup>-MesH, 61%], 248 [BMes<sub>2</sub>, 21%].

**Elementaranalyse:** C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S [504.34].

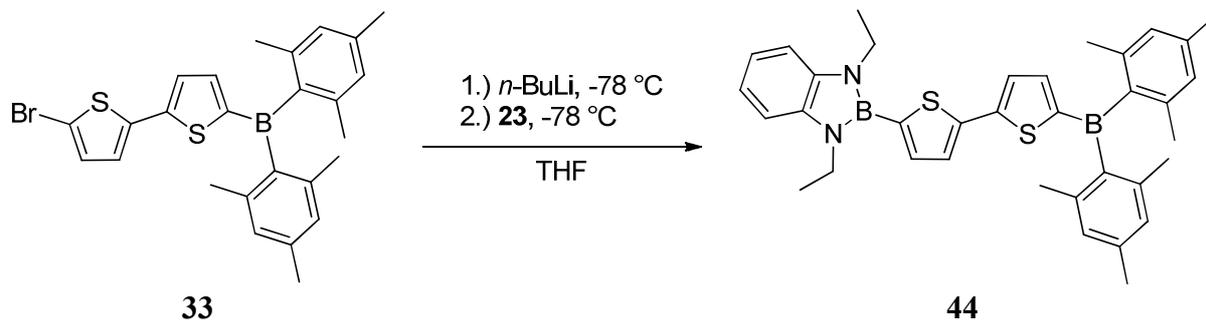
Ber.: C 76.21% H 7.59% N 5.55%

Gef.: C 76.09% H 7.73% N 5.50%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-832086.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.13 Synthese von 5-(Dimesitylboryl)-5'-(1“,3”-diethyl-1“,3”,2“-benzodiazaborol-2”-yl)-2,2'-dithiophen (44)



1.79 mL (2.87 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei  $-78\text{ °C}$  sehr langsam zu einer Lösung von 1.35 g (2.74 mmol) 5-Brom-5'-dimesitylboryl-2,2'-dithiophen (**33**) in 30 mL *n*-Hexan getropft. Nach 30 Minuten bei dieser Temperatur wird die Lösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 0.69 g (2.74 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben werden. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in einer minimalen Menge von siedendem *n*-Hexan gelöst, langsam auf Raumtemperatur gekühlt und über Nacht bei  $-35\text{ °C}$  gelagert. Auf diese Weise werden 1.34 g (2.28 mmol, 71%) des Produktes in Form gelber Kristalle erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.10$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.31 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 3.66 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.84 (s, 4H, *m*-H-Mesityl), 6.97 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8\text{ Hz}$ , 1H, H-Dithienyl), 7.14 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.8\text{ Hz}$ , 1H, H-Dithienyl), 7.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$ , H-Dithienyl), 7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.5\text{ Hz}$ , 1H, H-Dithienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 14.9$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.9 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 22.4 (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 36.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 108.0 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 118.3 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 125.2 (s, C-Dithienyl), 125.3 (s, C-Dithienyl), 127.5 (s, CH-Mesityl), 133.7 (s, CH-Dithienyl), 136.1 (s, *p*-C-Mesityl), 137.5 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 139.7 (s, *o*-C-Mesityl), 140.3 (s, BC-Mesityl), 140.6 (s, CH-Dithienyl), 140.7 (s, CH-Dithienyl), 148.6 (s, BC-Dithienyl), 148.7 (s, CH-Dithienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 25.9$  (s, B-Benzodiazaborol), 65.5 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

**MS/EI (m/z):** 586 [ $\text{M}^+$ , 100%], 466 [ $\text{M}^+$ -MesH, 55%], 248 [ $\text{BMes}_2$ , 61%].

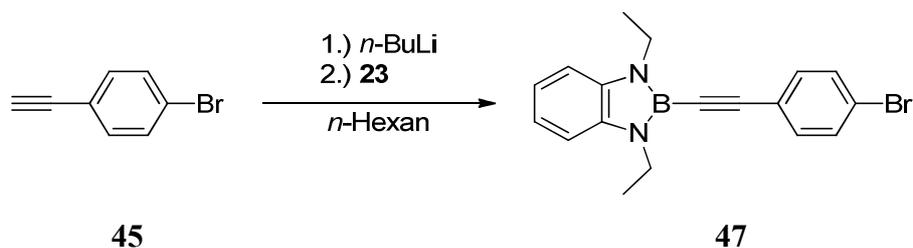
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$  [586.47].

Ber.:	C 73.73%	H 6.87%	N 4.78%
Gef.:	C 73.68%	H 6.74%	N 4.60%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-832087.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.14 Synthese von 2-(4'-Bromphenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole (47)



Die Lösung von 0.57 g (3.17 mmol) 4-Bromphenylacetylen (**45**) in 30 mL *n*-Pentan wird bei Raumtemperatur mit 1.98 mL (3.17 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) deprotoniert. Nach 30 Minuten werden 0.80 g (3.17 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wird filtriert, der Rückstand mit 20 mL *n*-Pentan nachgewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -35 °C werden 0.92 g (2.61 mmol, 82%) des Produktes in Form großer farbloser Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.76 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.96 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.09 (m, 4H, H-Phenyl), 7.13 (m, 2H, CH=CH-CH=CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 16.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.2 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 105.7 (s, B-C≡C) 109.2 (s, CH=CH-CH=CH), 119.5 (s, CH=CH-CH=CH), 122.2 (s, C-Br), 123.1 (s, C≡C-C) 131.7 (s, CH-Phenyl), 133.4 (s, CH-Phenyl), 137.0 (s, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 21.0 (s) ppm.

**MS/EI (m/z):** 352.1 [M<sup>+</sup>, 90%], 337.1 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 100%]. 258.1 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-Br, 16%].

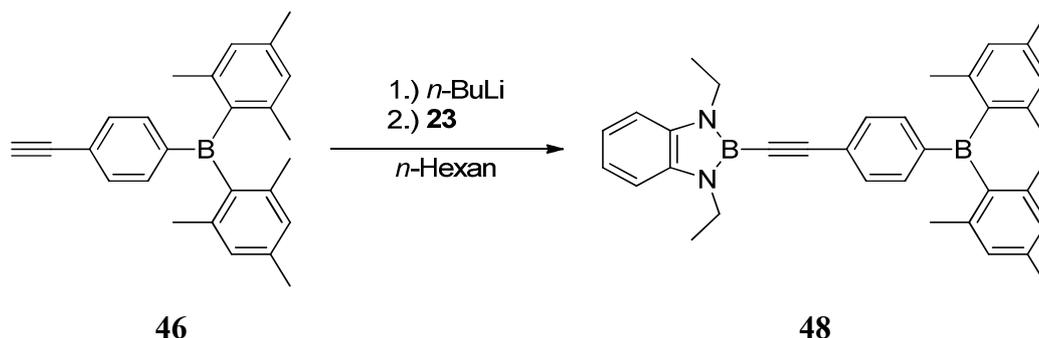
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>BBrN<sub>2</sub> [353.06].

Ber.: C 61.23% H 5.14% N 7.93%

Gef.: C 61.17% H 5.17% N 7.99%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-773829.<sup>82</sup>

### 5.4.15 Synthese von 2-(4'-Dimesitylboryl-phenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (48)



1.11 mL (1.77 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.62 g (1.77 mmol) 1-(Dimesitylboryl)-4-(ethynyl)benzol (**46**) in 20 mL *n*-Hexan getropft. Nach 30 Minuten werden 0.44 g (1.77 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht bei -20 °C gelagert, wodurch 0.83 g (1.59 mmol, 90%) des Produktes in Form farbloser Plättchen erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 1.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.20 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 3.75 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.79 (s, 4H, H-Mesityl), 6.95 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.12 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.57 (m, 4H, H-Phenyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 15.9 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.4 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 38.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 107.0 (s, B-C≡C), 109.1 (s, CH=CH-CH=CH), 119.3 (s, CH=CH-CH=CH), 126.6 (s, C≡C-C), 128.6 (s, CH-Mesityl), 131.6 (s, CH-Phenyl), 136.1 (s, CH-Phenyl), 136.9 (s, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>), 138.9 (s, *p*-C-Mesityl), 140.7 (s, *o*-C-Mesityl), 141.6 (s, BC-Mesityl), 146.7 (s, BC-Phenyl) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 21.1 (s, B-Benzodiazaborol), 74.4 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

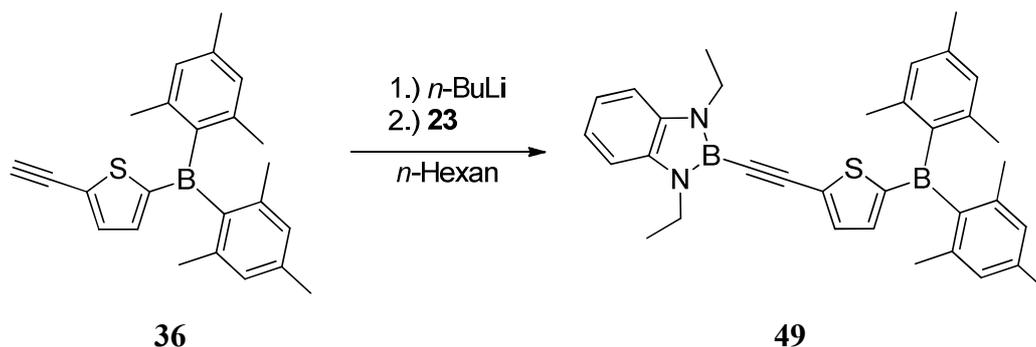
**MS/EI (m/z):** 522.5 [M<sup>+</sup>, 100%], 402.4 [M<sup>+</sup>-MesH, 35%], 387.4 [M<sup>+</sup>-MesH-CH<sub>3</sub>, 33%].

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [522.34].

Ber.:	C 82.78%	H 7.72%	N 5.36%
Gef.:	C 82.74%	H 7.84%	N 5.34%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-858762.<sup>82</sup>

## 5.4.16 Synthese von 2-(5'-Dimesitylboryl-2'-thienylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (49)



Die Lösung von 0.73 g (2.05 mmol) 2-(Dimesitylboryl)-5-(ethynyl)thiophen (**36**) in 25 mL *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur mit 1.28 mL (2.05 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) deprotoniert. Nach 30 Minuten werden 0.80 g (3.17 mmol) 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand mit 30 mL *n*-Hexan heiß nachgewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan werden 0.58 g (1.11 mmol, 54%) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.19 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.20 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 3.69 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.78 (s, 4H, H-Mesityl), 6.92 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.09 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.21 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz, 1H, H-Thienyl), 7.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz, 1H, H-Thienyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 16.0$  (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.1 (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.5 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 38.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 99.6 (s,  $\text{B}-\text{C}\equiv\text{C}$ ), 109.3 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 119.5 (s,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.7 (s, CH-Mesityl), 134.7 (s, CH-Thienyl), 136.6 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ ), 137.0 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 138.9 (s, *p*-C-Mesityl), 140.1 (s, CH-Thienyl), 140.9 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, BC-Mesityl), 153.2 (s, BC-Thienyl) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 20.9$  (s, B-Benzodiazaborol), 66.8 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

MS/EI (m/z): 528.3 [ $\text{M}^+$ , 100%], 408.2 [ $\text{M}^+$ -MesH, 23%], 393.1 [ $\text{M}^+$ -MesH- $\text{CH}_3$ , 18%].

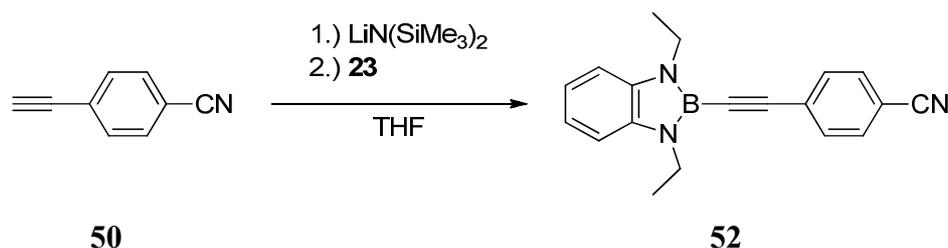
Elementaranalyse:  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$  [528.37].

Ber.:	C 77.29%	H 7.25%	N 5.30%
Gef.:	C 75.84%	H 7.41%	N 5.26%

Röntgenstrukturanalyse: CCDC-858763.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.17 Synthese von 2-(4'-Cyanophenylethynyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole (**52**)



Eine Lösung von 0.26 g (2.05 mmol) 4-Cyanophenylacetylen (**50**) in 15 mL THF wird bei Raumtemperatur mit einer frisch bereiteten Lösung von Lithiumhexamethyldisilazid in 15 mL THF (hergestellt durch Rühren von 0.33 g (2.05 mmol) Hexamethyldisilazan und 1.28 mL (2.05 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) über 30 Minuten) versetzt und 30 Minuten gerührt. Zu dieser schwarzen Lösung werden 0.51 g (2.05 mmol) reines 2-Brombenzodiazaborol (**23**) zugegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile vollständig im Hochvakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in 30 mL *n*-Hexan suspendiert und heiß filtriert. Lagerung des Filtrates über Nacht bei -35 °C liefert 0.42 g (1.41 mmol, 69%) des Produktes in Form farbloser feiner Nadeln.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.20 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.73 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-Phenyl), 6.95 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.04 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 2H, H-Phenyl), 7.12 (m, 2H, CH=CH-CH=CH) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 16.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.3 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 104.9 (s, B-C≡C), 109.4 (s, CH=CH-CH=CH), 112.3 (s, C-CN), 118.1 (s, C-CN), 119.7 (s, CH=CH-CH=CH), 127.1 (s, C≡C-C), 131.8 (s, CH-Phenyl), 132.1 (s, CH-Phenyl), 136.9 (s, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 20.7 (s) ppm.

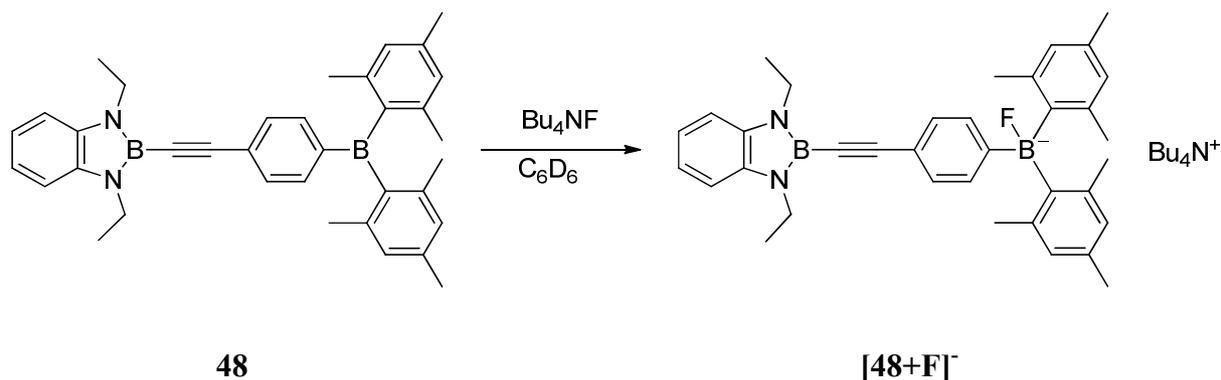
**MS/EI (m/z):** 299.3 [M<sup>+</sup>, 98%], 284.2 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, 100%].

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>BN<sub>3</sub> [299.18].

Ber.:	C 76.28%	H 6.06%	N 14.05%
Gef.:	C 75.66%	H 6.38%	N 13.73%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.18 Fluoridierung von 48



Eine Lösung von 27.5 mg (0.053 mmol) **48** in 0.8 mL Benzol-d<sub>6</sub> wird mit 18.3 mg (0.058 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Der Ansatz wird gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Überschichten der Lösung mit 4 mL *n*-Pentan liefert das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes.

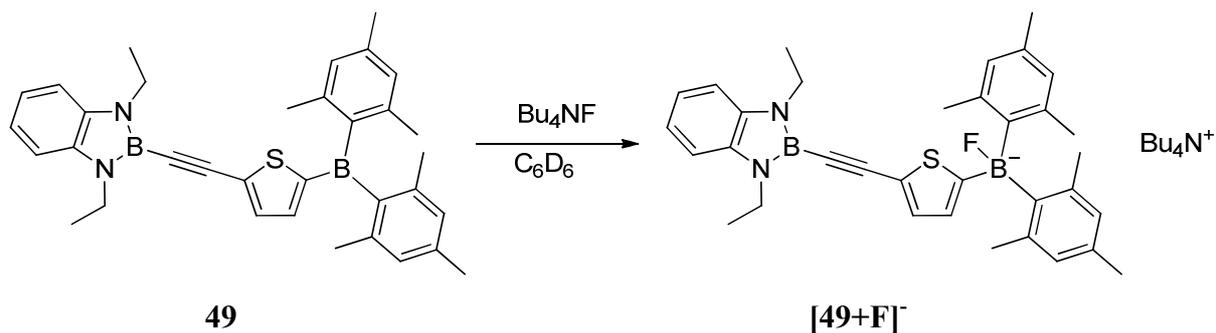
**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 0.78 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.03 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 3.82 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.84 (s, 4H, H-Mesityl), 6.96 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.10 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.73 (m, 4H, H-Phenyl) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 5.1 (s, B-Dimesitylboryl), 21.3 (s, B-Benzodiazaborol) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** -172.2 (s) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.19 Fluoridierung von 49



Die Lösung von 21.5 mg (0.040 mmol) **49** in 0.8 mL Benzol-d<sub>6</sub> wird mit 15.4 mg (0.049 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt. Der Ansatz wird gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Überschichten der Lösung mit 3 mL *n*-Pentan liefert das Produkt in Form farbloser Kristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 0.83 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.06 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.24 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 3.81 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.83 (s, 4H, H-Mesityl), 6.96 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.03 (m, 1H, H-Thienyl), 7.10 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.43 (m, 1H, H-Thienyl) ppm.

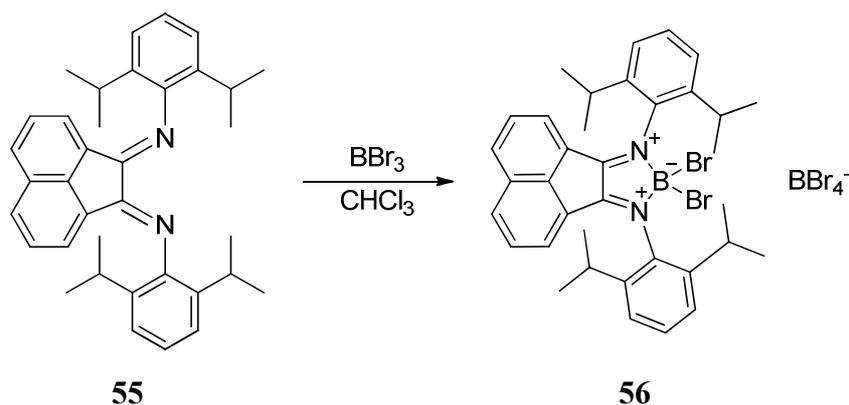
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 5.0 (s, B-Dimesitylboryl), 21.4 (s, B-Benzodiazaborol) ppm.

**<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** -163.1 (s) ppm.

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-858765.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.20 Synthese des Boroliums Salzes **56**:



Eine Lösung von 6.1 g (12.2 mmol) des Diimins **55** in 200 mL Chloroform wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 9.2 g (36.6 mmol) Bortribromid in 100 mL Chloroform getropft. Der Ansatz wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Niederschlag abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird. Man erhält 8.3 g (8.3 mmol, 68%) des Produktes in Form eines dunkelroten Feststoffes. Das Rohprodukt wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt. Einkristalle der Verbindung werden durch Überschichten einer Dichlormethanlösung mit *n*-Pentan erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): Aufgrund der starken Signalverbreiterung ist eine detaillierte Zuordnung nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): Aufgrund der starken Signalverbreiterung ist eine detaillierte Zuordnung nicht möglich.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -24.4$  (s, B- $\text{BBr}_4^-$ ), 4.8 (s, B-Borolium) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_4\text{B}_2\text{Br}_6\text{N}_2 \cdot \text{CHCl}_3$  [1001.76].

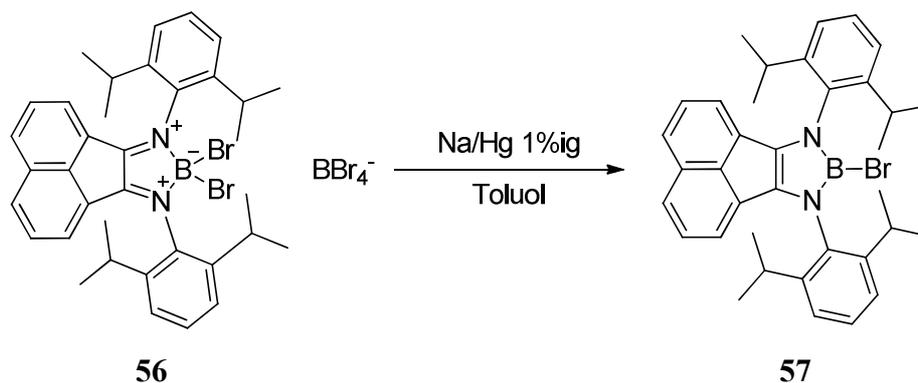
Ber.: C 39.64% H 3.69% N 2.50%

Gef.: C 38.96% H 3.62% N 2.48%

**Röntgenstrukturanalyse:** [eick14](#) (Anhang)

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.21 Synthese von 8-Bromo-7,9-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaphtho[1,2-d]-[1,3,2]diazaborol (57)



Eine Suspension von 15.0 g (14.9 mmol) des Boroliums Salzes **56** in 300 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 16 Stunden über 170 g 1%igem Natriumamalgam (1.7 g, 75 mmol Na) gerührt. Nach Absitzen der Salze wird die Lösung über eine Kanüle abfiltriert und die Salze zwei Mal mit 120 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluollösungen werden im Hochvakuum bis zu Trockene eingengt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Es werden 4.9 g (8.3 mmol, 56%) des Produktes in Form eines roten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.11$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.16 (hept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.58 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2H, *o*-H-Acenaphten), 7.20 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H, *m*-H-Acenaphten), 7.37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 4H, *m*-H-Diisopropylphenyl), 7.49 (m, 2H, *p*-H-Acenaphten, 2H, *p*-H-Diisopropylphenyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 23.5$  (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 118.6 (s, *o*-CH-Acenaphten), 123.8 (s, *m*-CH-Diisopropylphenyl), 125.7 (s, *p*-CH-Acenaphten), 127.3 (s, *m*-CH-Acenaphten), 127.9 (s, *m*-C-Acenaphten), 128.4 (s, *p*-CH-Diisopropylphenyl), 128.5 (s, *o*-C-Acenaphten), 129.7 (s, *ipso*-C-Acenaphten), 133.8 (s,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ), 135.0 (s, *ipso*-C-Diisopropylphenyl), 146.1 (s, *o*-C-Diisopropylphenyl) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 22.3$  (s) ppm.

MS/EI (m/z): 592.2 [ $\text{M}^+$ , 100%].

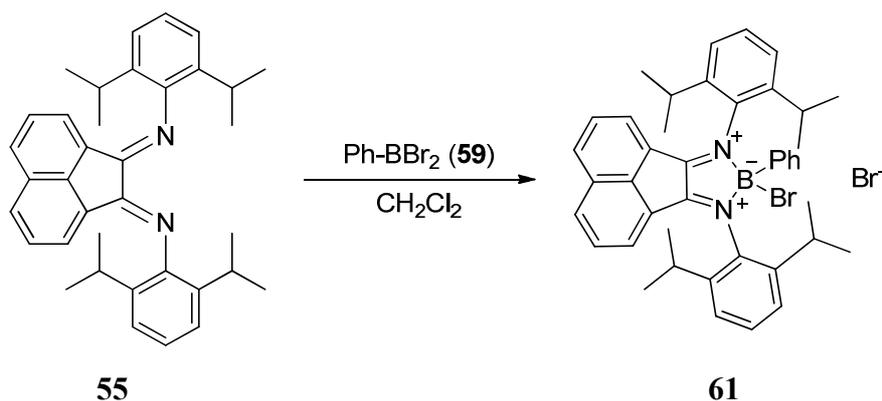
Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{BBrN}_2$  [591.43].

Ber.:	C 73.11%	H 6.82%	N 4.74%
Gef.:	C 72.85%	H 6.75%	N 4.75%

Röntgenstrukturanalyse: [eick16](#) (Anhang)

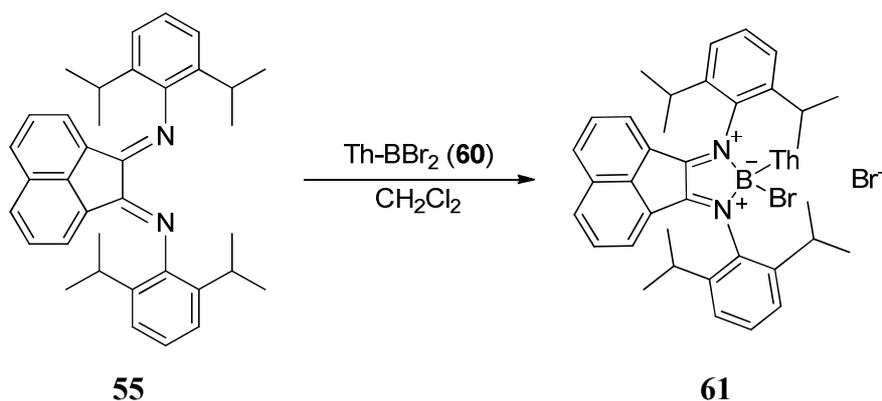
## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.22 Synthese des Boroliumsalszes 61:



Zu einer Lösung von 3.0 g (6.0 mmol) des Diimins **55** in 100 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1.54 g (6.2 mmol) Dibromphenylboran (**59**) gegeben. Der Ansatz wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der so erhaltene dunkelrote Feststoff ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt.

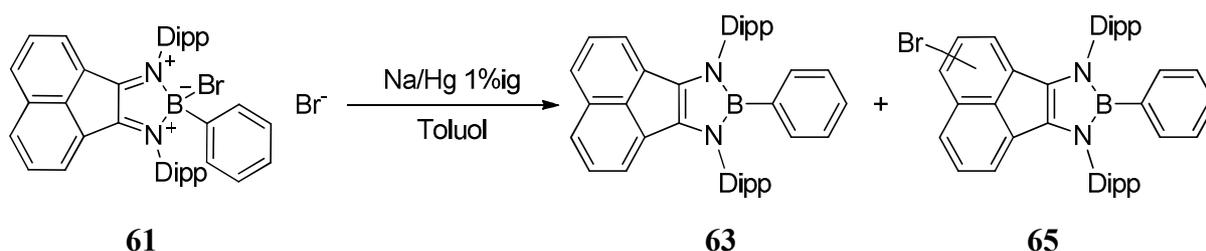
### 5.4.23 Synthese des Boroliumsalszes 62:



Eine Lösung von 2.5 g (5.0 mmol) des Diimins **55** in 100 mL Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 1.40 g (5.5 mmol) Dibromthienylboran (**60**) versetzt. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wird das das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und setzt den so erhaltenen dunkelroten Feststoff ohne Aufarbeitung weiter um.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.24 Reduktion des Boroliums Salzes **61**:

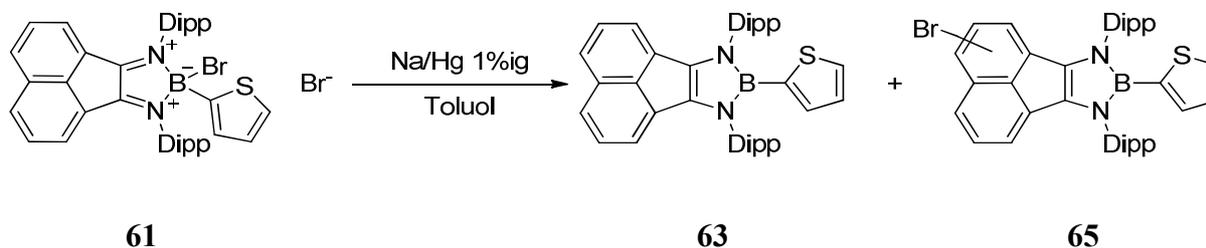


Eine Suspension von 4.2 g (5.6 mmol) des Boroliums Salzes **61** in 500 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 16 Stunden über 70 g 0.5%igem Natriumamalgam (0.35 g, 15 mmol Na) gerührt. Nach Absitzen der Feststoffe wird die Lösung über eine Kanüle abfiltriert und die Salze zwei Mal mit 20 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluollösungen werden im Hochvakuum bis zu Trockene eingengt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 2.5 g einer 1:1 Mischung der Verbindungen **63** und **65** erhalten.

Eine exakte Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale ist nicht möglich, das sich die Signale der Verbindungen **63** und **65** gegenseitig überlagern.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 28.1$  (s) ppm.

### 5.4.25 Reduktion des Boroliums Salzes **62**:



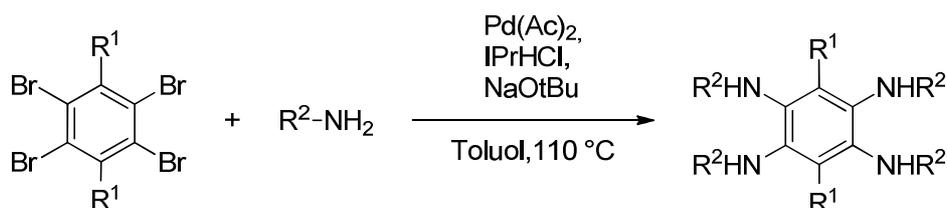
Eine Suspension von 3.7 g (4.9 mmol) des Boroliums Salzes **62** in 100 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 16 Stunden über 70 g 1%igem Natriumamalgam (0.7 g, 30 mmol Na) gerührt. Nach Absitzen der Salze wird die Lösung über eine Kanüle abfiltriert und die Salze zwei Mal mit 50 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluollösungen werden im Hochvakuum bis zu Trockene eingengt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 2.1 g einer 1:1 Mischung der Verbindungen **64** und **66** erhalten.

Eine exakte Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signale ist nicht möglich, das sich die Signale der Verbindungen **64** und **66** gegenseitig überlagern.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 26.1$  (s) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.26 Synthese der Tetraaminoaromaten 79-82



Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung von Buchwald-Hardwig-Kreuzkupplungen an Tetrabromaromaten mit primären Aminen:

Palladiumacetat (1.0 eq), 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (2.0 eq) und Natrium-*tert*-butanolat (2.1 eq) werden in einem offenen Kolben in Toluol bei 80 °C gerührt bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Diese wird zu einer Mischung Arylhalogenid, dem entsprechenden Amin und Natrium-*tert*-butanolat (4.0 eq) in trockenem, entgastem Toluol gegeben. Die Lösung wird auf 110 °C erhitzt, wobei die Bildung von Natriumbromid zu beobachten ist. Nach beendeter Reaktion werden die Verbindungen mit R<sup>1</sup> = Stufen (**79** und **80**) unter Schutzatmosphäre aufgearbeitet und mit entgasten Lösungen gewaschen. Die Reaktionsmischung wird zunächst mit Ammoniumchlorid und dann mit Wasser gewaschen. Bei den Verbindungen mit R<sup>2</sup> = Ph wird ein zweites Mal mit Wasser gewaschen, wobei dem Wasser hier nun so lange Essigsäure zugesetzt wird, bis die wässrige Phase neutral ist. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Umkristallisieren aus *n*-Hexan liefert die Produkte als farblose Feststoffe.

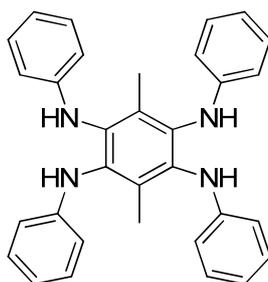
Verbindung	Aryl-halogenid	Amin	Katalysator, Toluol	Reaktionszeit, Toluol	Ausbeute
<b>79</b>	R <sup>1</sup> = H R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu 2.2 g, 5.6 mmol	3.3 g, 44.8 mmol	2 mol%, 5 mL	6 h, 50 mL	7.2 g, 88%
<b>80</b>	R <sup>1</sup> = H R <sup>2</sup> = Ph 4.5 g, 11.4 mmol	6.4 g, 68.6 mmol	1 mol%, 5 mL	24 h, 80 mL	3.2 g, 72%
<b>81</b>	R <sup>1</sup> = Me R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu 20.0 g, 47.4 mmol	20.8 g, 284.4 mmol	2 mol%, 30 mL	6 h, 500 mL	17.0 g, 92%
<b>82</b>	R <sup>1</sup> = Me R <sup>2</sup> = Ph 20.0 g, 47.4 mmol	30 g, 322.2 mmol	1 mol%, 10 mL	24 h, 600 mL	16.7 g, 75 %

Die NMR-Daten der Verbindungen **79-81** sind mit den Literaturdaten identisch.<sup>54</sup>

## 5. Experimenteller Teil

---

NMR-Daten von 3,6-Dimethyl- $N^1, N^2, N^4, N^5$ -tetraphenylbenzol-1,2,4,5-tetraamin (**82**):



**82**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.09$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.50 (s, 4H, NH), 6.01 (m, 8H, *o*-H-Phenyl), 6.83 (m, 4H, *p*-H-Phenyl), 7.21 (m, 8H, *m*-H-Phenyl) ppm.

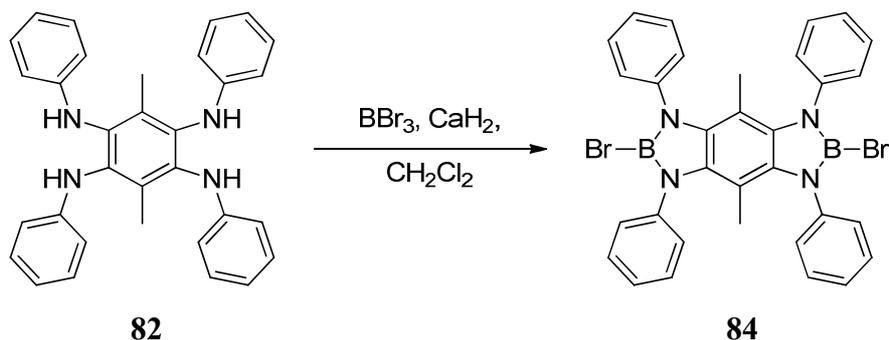
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.9$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 114.4 (s, *o*-CH-Phenyl), 119.2 (s, *p*-CH-Phenyl), 129.4 (s, *m*-CH-Phenyl), 131.0 (s, *C*- $\text{CH}_3$ ), 134.5 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 146.1 (s, *ipso*-C-Phenyl) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.08$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5.15 (s, 4H, NH), 6.50 (m, 8H, *o*-H-Phenyl), 6.74 (m, 4H, *p*-H-Phenyl), 7.09 (m, 8H, *m*-H-Phenyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.7$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 114.5 (s, *o*-CH-Phenyl), 119.4 (s, *p*-CH-Phenyl), 129.4 (s, *m*-CH-Phenyl), 131.3 (s, *C*- $\text{CH}_3$ ), 134.9 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 146.4 (s, *ipso*-C-Phenyl) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.27 Synthese von 2,6-Dibromo-4,8-dimethyl-1,3,5,7-tetraphenyl-benzo-bis(diazaborol) (**84**)



1.68 g (40 mmol) Calciumhydrid werden in 50 mL Dichlormethan suspendiert. Nun werden bei Raumtemperatur Lösungen von 4.60 g (9.8 mmol) **82** und 5.83 g (22.15 mmol) Bortribromid in jeweils 50 mL Dichlormethan gleichzeitig langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL Toluol aufgenommen und heiß filtriert. Lagerung dieser Lösung über Nacht bei -35 °C liefert 3.7 g (5.7 mmol, 58%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes. Einkristalle werden durch Kristallisation aus Benzol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.24 (m, 4H, *p*-H-Phenyl), 7.28 (m, 8H, *o*-H-Phenyl), 7.36 (m, 8H, *m*-H-Phenyl) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.8$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 106.2 (s, *C*- $\text{CH}_3$ ), 126.3 (s, *p*-CH-Phenyl), 127.9 (s, *o*-CH-Phenyl), 128.7 (s, *m*-CH-Phenyl), 131.8 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 142.0 (s, *ipso*-C-Phenyl) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.0$  (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.59$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.94 (m, 4H, *p*-H-Phenyl), 7.06 (m, 8H, *m*-H-Phenyl), 7.26 (m, 8H, *o*-H-Phenyl), ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 25.4$  (s) ppm.

MS/EI ( $m/z$ ): 647.4 [ $\text{M}^+$ ].

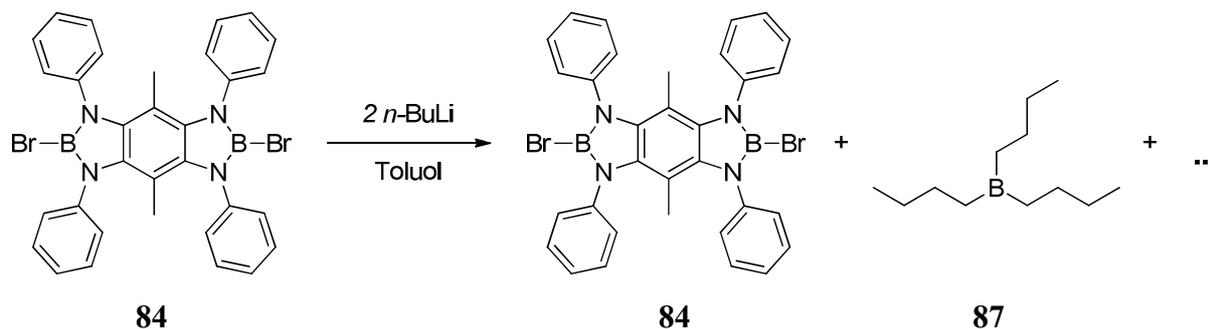
Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_4$  [648.01].

Ber.: C 59.13% H 4.04% N 8.65%

Eine passende CHN-Analyse konnte aufgrund der raschen Zersetzung der Verbindung nicht erhalten werden.

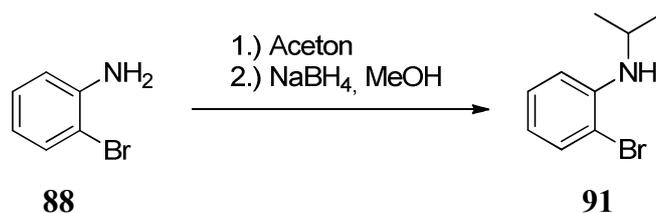
Röntgenstrukturanalyse: eick01 (Anhang)

### 5.4.28 Versuch der Substitution des Boratoms von Verbindung **84**



1.3 g (2.0 mmol) **82** werden in 180 ml Toluol gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nun werden 2.5 mL (4.0 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) mit 30 mL *n*-Hexan verdünnt und sehr langsam (ca. 1 Stunde) zugetropft. Die Lösung wird im auftauenden Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum zeigen die NMR-Spektren des Rückstandes neben den Signalen des Eduktes (**84**) und unbekannter Nebenprodukte auch die Signale von Tri-*n*-butylboran (**87**). Durch Waschen des Rückstandes mit *n*-Hexan und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum können 0.17 g (0.9 mmol, 70%) Tri-*n*-butylboran (**87**) in Form eines farblosen Öls erhalten werden. Die NMR-Daten der Verbindung **87** sind identisch mit den Literaturdaten.<sup>58</sup>

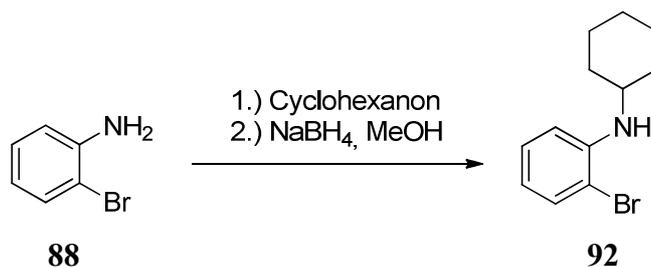
### 5.4.29 Synthese von 2-Brom-*N*-isopropylanilin (**91**)



15 g (87.2 mmol) 2-Bromanilin (**88**) werden in 150 mL Aceton gelöst und mittels KPG-Rührer über 20 g Molekularsieb (3 Å) 24 Stunden gerührt. Das Molekularsieb wird abfiltriert und das Aceton im Vakuum entfernt. Das resultierende gelbe Öl wird in 150 mL Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 9.9 g (261.6 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Die Lösung wird im auftauenden Eisbad 16 Stunden gerührt, bevor 150 mL 1 M Natronlauge zugegeben werden und die wässrige Phase 3 Mal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nach Kurzwegdestillation ( $2 \cdot 10^{-2}$  mbar, 60 °C) werden 15.6 g (72.9 mmol, 84%) des Produktes in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 0.88$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.69 (dhept,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1H, NH), 6.37 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H, H-Phenyl), 6.40 (m, 1H, H-Phenyl), 6.99 (m, 1H, H-Phenyl), 6.37 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H, H-Phenyl) ppm.

### 5.4.30 Synthese von 2-Brom-*N*-cyclohexylanilin (**92**)

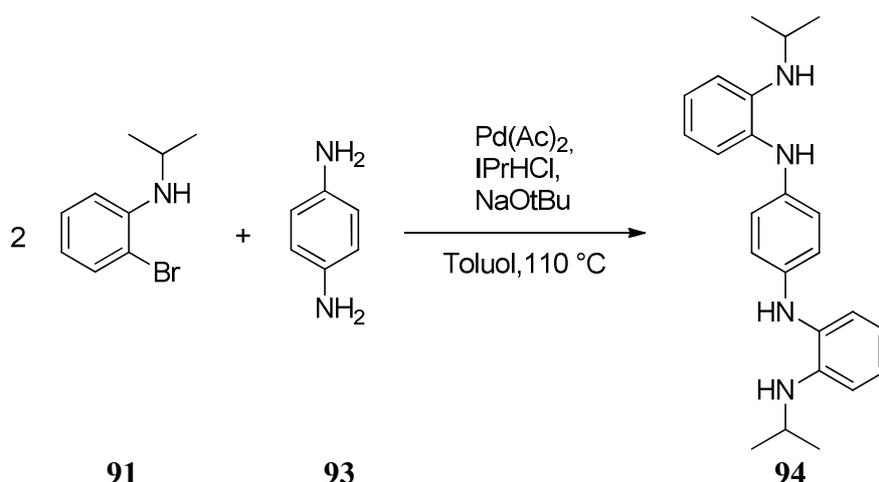


5 g (29.07 mmol) 2-Bromannilin (**88**) werden in 80 mL Benzol gelöst und zusammen mit 8.56 g (87.2 mmol) Cyclohexanon und 52 mg (0.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure 24 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Cyclohexanon werden bei 60 °C im Hochvakuum entfernt. Das resultierende Öl wird in 100 mL Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 3.4 g (90.0 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Die Lösung wird im auftauenden Eisbad 16 Stunden gerührt, bevor 100 mL 1 M Natronlauge zugegeben werden und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Nicht abreagiertes Edukt wird durch Filtration über Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm; 15 cm, Ø 5 cm) und Waschen mit Toluol entfernt. Nach Kurzwegdestillation ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, 90 °C) werden 4.5 g (17.7 mmol, 61%) des Produktes in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.26 (m, 3H, Cyclohexyl), 1.39 (m, 2H, Cyclohexyl), 1.65 (m, 1H, Cyclohexyl), 1.77 (m, 2H, Cyclohexyl), 2.04 (m, 2H, Cyclohexyl), 3.30 (m, 1H, N-CH), 4.23 (s, 1H, NH), 6.51 (m, 1H, H-Phenyl), 6.64 (m, 1H, H-Phenyl), 7.14 (m, 1H, H-Phenyl), 7.40 (m, 1H, H-Phenyl) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.31 Synthese von *N,N'*-(Bis-2'-isopropylamino-phenyl)-*p*-phenylenediamin (**94**)



39 mg (0.40 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 175 mg (0.37 mmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid und 41 mg (0.18 mmol) Palladiumacetat werden so lange in einem offenen Kolben in 10 mL Toluol bei 80 °C gerührt bis alles gelöst ist. Diese Lösung wird nun zu einer Mischung von 4 g (36.99 mmol) *p*-Phenyldiamin (**93**), 15.84 g (73.98 mmol) (**91**) und 7.11 g (73.98 mmol) Natrium-*tert*-butanolat in 500 mL trockenem, entgastem Toluol gegeben. Die Lösung wird 48 Stunden auf 110 °C erhitzt, wobei die Bildung von Natriumbromid zu beobachten ist. Die dunkle Lösung wird mit entgasten, gesättigten Lösungen von Ammoniumchlorid (3 × 150 mL) und Natriumchlorid (1 × 150 mL) gewaschen, bevor über Natriumsulfat getrocknet wird. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert ein dunkelblaues Öl. Dieses Öl wird aus Toluol umkristallisiert, das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen und erneut aus Toluol umkristallisiert, wodurch 9.8 g (26.2 mmol, 71%) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 0.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.37 (hept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.85 (s, 2H, NH), 4.43 (s, 2H, NH), 6.53 (s, 4H, C=CH-CH=C), 6.67 (m, 2H, H-1,2-Phenyldiamin), 6.72 (m, 2H, H-1,2-Phenyldiamin), 7.04 (m, 2H, H-1,2-Phenyldiamin), 7.09 (m, 2H, H-1,2-Phenyldiamin) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 22.7 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 111.9 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 117.3 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 118.0 (s, C=CH-CH=C), 123.3 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 125.1 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 130.8 (s, C=CH-CH=C), 139.0 (s, C-1,2-Phenyldiamin), 142.5 (s, C-1,2-Phenyldiamin) ppm.

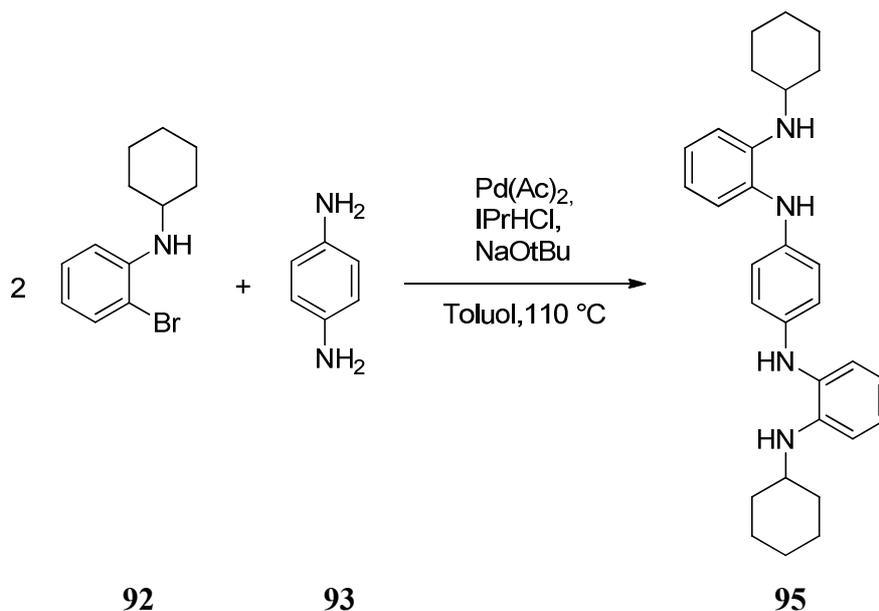
**MS/EI (m/z):** 374.3 [M<sup>+</sup>, 100%], 288.1 [M<sup>+</sup>-2 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 29%].

**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> [374.52].

Ber.:	C 76.97%	H 8.07%	N 14.96%
Gef.:	C 77.17%	H 8.02%	N 14.93%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.32 Synthese von *N,N'*-(Bis-2'-cyclohexylamino-phenyl)-*p*-phenylenediamin (**95**)



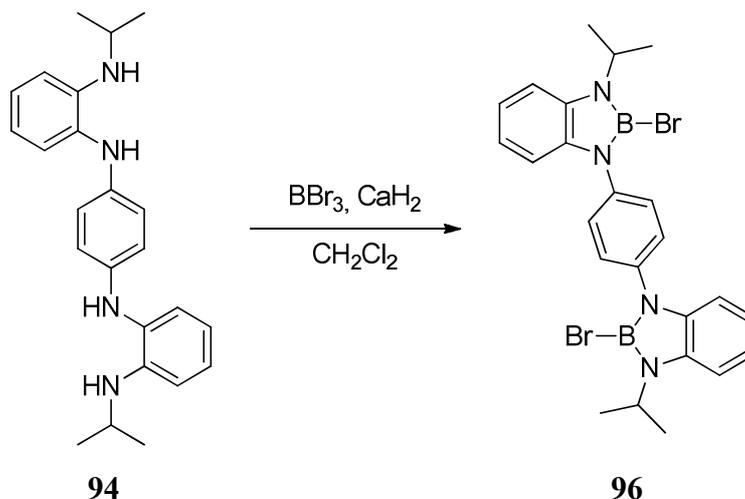
23 mg (0.29 mmol) Natrium-*tert*-butanolat, 92 mg (0.22 mmol) 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid und 24 mg (0.11 mmol) Palladiumacetat werden so lange in einem offenen Kolben in 5 mL Toluol bei 80 °C gerührt bis alles gelöst ist. Diese Lösung wird nun zu einer Mischung von 1.17 g (10.8 mmol) **93**, 5.50 g (21.6 mmol) **92** und 2.29 g (23.8 mmol) Natrium-*tert*-butanolat in 200 mL trockenem, entgastem Toluol gegeben. Die Lösung wird 72 Stunden auf 110 °C erhitzt, wobei die Bildung von Natriumbromid zu beobachten ist. Nach beendeter Reaktion wird die dunkle Lösung mit entgasten, gesättigten Lösungen von Ammoniumchlorid (3 × 50 mL) und Natriumchlorid (1 × 50 mL) gewaschen, bevor über Natriumsulfat getrocknet wird. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert ein dunkel blaues Öl. Dieses Öl wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert, um farbige Verunreinigungen zu entfernen. Es werden 2.5 g (5.5 mmol, 51%) des Produktes in Form farbloser Kristalle erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 0.94 (m, 6H, Cyclohexyl), 1.07 (m, 4H, Cyclohexyl), 1.39 (m, 2H, Cyclohexyl), 1.52 (m, 4H, Cyclohexyl), 1.87 (m, 4H, Cyclohexyl), 3.11 (m, 2H, N-CH), 4.01 (s, 1H, NH), 4.55 (s, 1H, NH), 6.31 (s, 4H, C=CH-CH=C), 6.56 (m, 2H, H-Phenyl), 6.72 (m, 2H, H-Phenyl), 7.01 (m, 2H, H-Phenyl), 7.08 (m, 1H, H-Phenyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 24.6 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 25.5 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 31.5 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 51.4 (s, CH-Cyclohexyl), 111.5 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 117.7 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 118.1 (s, C=CH-CH=C), 123.8 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 124.7 (s, CH-1,2-Phenyldiamin), 130.6 (s, C=CH-CH=C), 138.5 (s, C-1,2-Phenyldiamin), 142.9 (s, C-1,2-Phenyldiamin) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.33 Synthese von 1,4-Bis[(2'-brom-3'-isopropyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol (96)



Zu einer Suspension von 2.8 g (66.0 mmol) Calciumhydrid in 50 mL Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 5 g (13.35 mmol) **94** und 7.34 g (29.37 mmol) Bortribromid in jeweils 50 mL Dichlormethan gleichzeitig zugetropft. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert, wodurch 4.5 g (8.15 mmol, 61%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden. Überschichten einer gesättigten Chloroformlösung mit *n*-Pentan liefert Einkristalle.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.47 (hept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.93 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.01 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.06 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.22 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin) 7.38 (s, 4H, C=CH-CH=C), ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 21.8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.5 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 110.8 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 110.9 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 119.9 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 120.4 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 128.4 (s, C=CH-CH=C), 135.7 (s, C=CH-CH=C), 137.5 (s, C-1,2-Phenylendiamin), 137.6 (s, C-1,2-Phenylendiamin) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 22.9 (s) ppm.

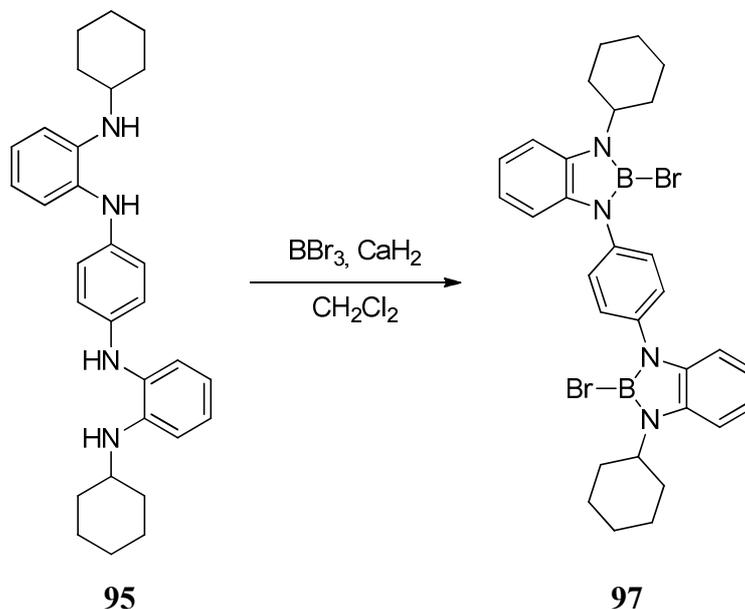
**Elementaranalyse:** C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [551.92].

Ber.:	C 52.23%	H 4.75%	N 10.15%
Gef.:	C 51.41%	H 4.31%	N 10.01%

**Röntgenstrukturanalyse:** CCDC-858764.<sup>82</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.34 Synthese von 1,4-Bis[(2'-brom-3'-cyclohexyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl)]benzol (97)



Zu einer Suspension von 1.1 g (16.4 mmol) Calciumhydrid in 30 mL Dichlormethan, werden bei Raumtemperatur 2.3 g (5.1 mmol) **95** und 2.8 g (10.1 mmol) Bortribromid in jeweils 30 mL Dichlormethan gleichzeitig zutropft. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert, wodurch 1.38 g (2.2 mmol, 43%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.07 (m, 2H, Cyclohexyl), 1.18 (m, 4H, Cyclohexyl), 1.51 (m, 2H, Cyclohexyl), 1.66 (m, 4H, Cyclohexyl), 1.83 (m, 4H, Cyclohexyl), 2.19 (m, 4H, Cyclohexyl), 3.97 (m, 2H, N-CH), 6.95 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.05 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.07 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.22 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.24 (s, 4H, C=CH-CH=C), ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 25.4 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 26.3 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 32.2 (s, CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 54.9 (s, CH-Cyclohexyl), 110.6 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 110.7 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 119.8 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 120.3 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 128.1 (s, C=CH-CH=C), 135.7 (s, C=CH-CH=C), 137.4 (s, C-1,2-Phenylendiamin), 137.5 (s, C-1,2-Phenylendiamin) ppm.

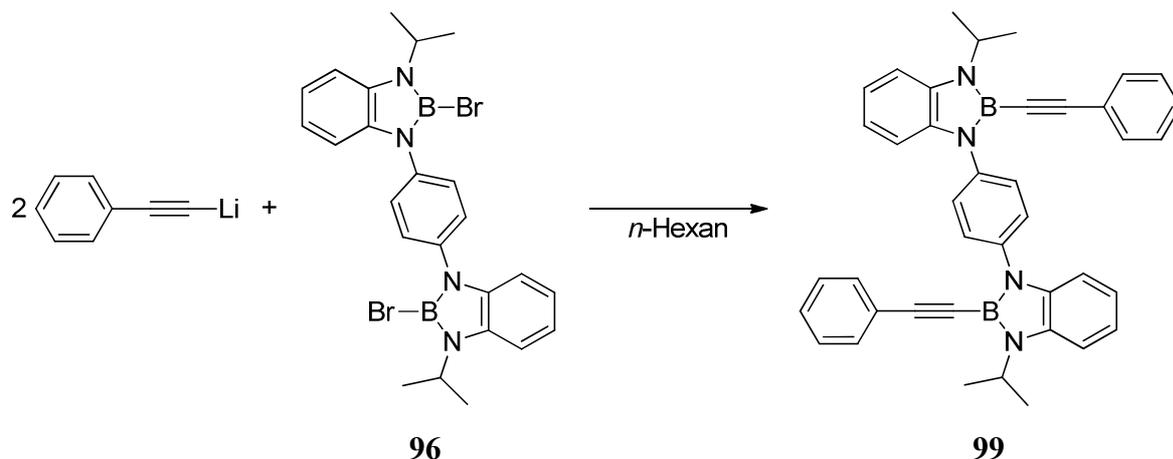
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 23.5 (s) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> [632.05].

Ber.:	C 57.01%	H 5.42%	N 8.86%
Gef.:	C 56.15%	H 5.17%	N 8.24%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.35 Synthese von 1,4-Bis[2'-phenylethynyl-3'-isopropyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1'-yl]benzol (99)



0.43 g (4.19 mmol) Phenylacetylen werden bei Raumtemperatur mit 2.61 mL (4.19 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) deprotoniert. Nach 20 Minuten wird eine Suspension von 2.61 g (4.19 mmol) **96** in 20 mL *n*-Hexan zugegeben. Nach 4 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird die Suspension filtriert, das Filtrat verworfen und der Filtrerrückstand 7 Tage mit *n*-Hexan extrahiert. Während dieser Zeit fällt ein farbloser Feststoff aus. Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan liefert 0.63 g (1.06 mmol, 53%) des Produktes in Form eines mikrokristallinen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.77 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.56 (hept, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.11 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.19 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.30-7.38 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin; 6H, H-Phenylen), 7.41 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.53 (m, 4H, *o*-H-Phenylen), 7.72 (s, 4H, C=CH-CH=C), ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 23.4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 46.2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 107.3 (s, B-C≡C), 109.8 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 110.3 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 119.3 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 120.0 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 123.1 (s, C≡C-C), 126.6 (s, C=CH-CH=C), 128.4 (s, *m*-CH-Phenylen), 128.9 (s, *p*-CH-Phenylen), 131.9 (s, *o*-CH-Phenylen), 133.2 (s, C=CH-CH=C), 136.7 (s, C-1,2-Phenylendiamin), 137.9 (s, C-1,2-Phenylendiamin) ppm.

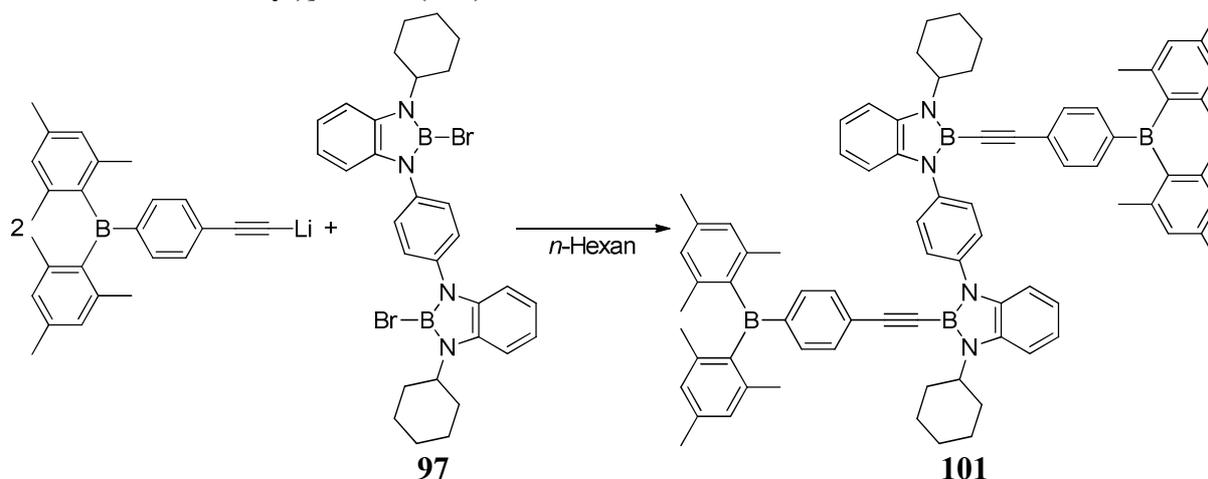
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 20.2 (s) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [594.36].

Ber.:	C 80.83%	H 6.11%	N 9.43%
Gef.:	C 80.19%	H 6.10%	N 9.23%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.36 Synthese von 1,4-Bis[2'-*p*-dimesitylboryl-phenylethynyl-3'-cyclohexyl-1',3',2'-benzodiazaborol-1-yl]benzol (**101**)



1.05 g (3.0 mmol) 4-Dimesitylborylphenylacetylen werden bei Raumtemperatur mit 1.88 mL (3.0 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) in 40 mL Toluol deprotoniert. Nach 20 Minuten wird eine Lösung von 0.95 g (1.5 mmol) **97** in 20 mL Toluol zugegeben und die so erhaltene Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 60 mL suspendiert. Nach Filtration wird das Filtrat verworfen und der Filtrerrückstand 14 Tage mit *n*-Hexan extrahiert. Während dieser Zeit fällt ein farbloser Feststoff aus. Kristallisation aus Toluol/*n*-Hexan liefert 0.21 g (0.18 mmol, 12%) des Produktes in Form eines mikrokristallinen farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 1.23 (m, 6H, *Cyclohexyl*), 1.61 (m, 2H, *Cyclohexyl*), 1.73 (m, 4H, *Cyclohexyl*), 2.05 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.08 (m, 4H, *Cyclohexyl*), 2.18 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.29 (m, 4H, *Cyclohexyl*), 3.91 (m, 2H, N-CH), 6.76 (s, 4H, H-Mesityl), 6.99 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.05 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.19 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.31 (m, 2H, H-1,2-Phenylendiamin), 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, H-Phenylen), 7.48 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz 4H, H-Phenylen), 7.56 (s, 4H, C=CH-CH=C) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 21.0 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 25.6, 26.9, 32.5 (s, CH<sub>2</sub>-*Cyclohexyl*), 54.2 (s, CH-*Cyclohexyl*), 107.3 (s, B-C≡C), 109.7, 110.2, 119.1, 119.8 (s, CH-1,2-Phenylendiamin), 126.2 (s, C≡C-C), 126.4 (s, C=CH-CH=C), 128.7 (s, CH-Mesityl), 131.2 (s, CH-Phenyl), 133.1 (s, C=CH-CH=C), 136.0 (s, CH-Phenyl), 136.6 (s, C-1,2-Phenylendiamin), 137.8 (s, C-1,2-Phenylendiamin), 138.9 (s, *p*-C-Mesityl), 140.6 (s, *o*-C-Mesityl), 141.5 (s, BC-Mesityl), 146.5 (s, BC-Phenyl) ppm.

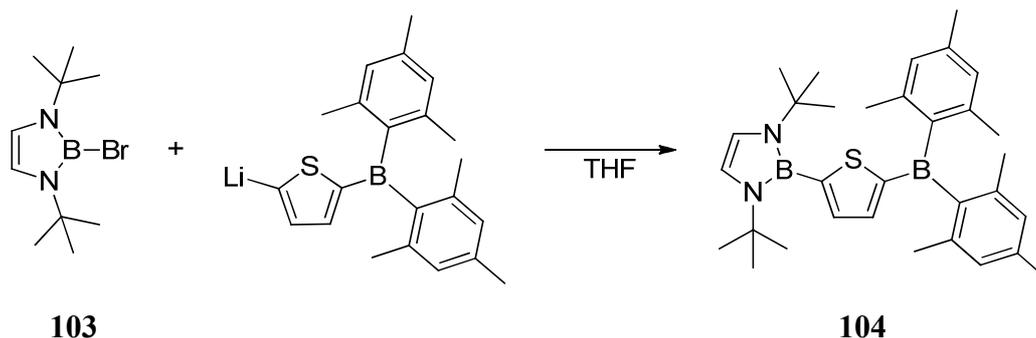
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 21.0 (s, B-Benzodiazaborol), 74.9 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>82</sub>H<sub>86</sub>B<sub>4</sub>N<sub>4</sub> [1170.8].

Ber.:	C 84.12%	H 7.40%	N 4.79%
Gef.:	C 83.69%	H 7.25%	N 4.31%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.37 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborol (104)



0.9 mL (1.5 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 0.50 g (1.5 mmol) 2-Dimesitylborylthiophen in 30 mL THF getropft. Die Lösung wird 40 Minuten bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Nun werden 0.89 g (1.5 mmol) **103** zugegeben und 16 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in 50 mL *n*-Hexan suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 0.56 g (1.1 mmol, 73%) des Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.53$  (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.21 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.29 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 6.31 (s, 2H, CH), 6.80 (s, 4H, H-Mesityl), 7.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.2$  (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.4 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 29.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 53.2 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 112.9 (s, NCH), 128.4 (s, CH-Mesityl), 133.6 (s, CH-Thienyl), 138.1 (s, *p*-C-Mesityl), 140.4 (s, *o*-C-Mesityl), 140.5 (s, CH-Thienyl), 142.1 (s, BC-Mesityl), 153.6 (s, BC-Thienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 22.8$  (s, B-Diazaborol), 64.3 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

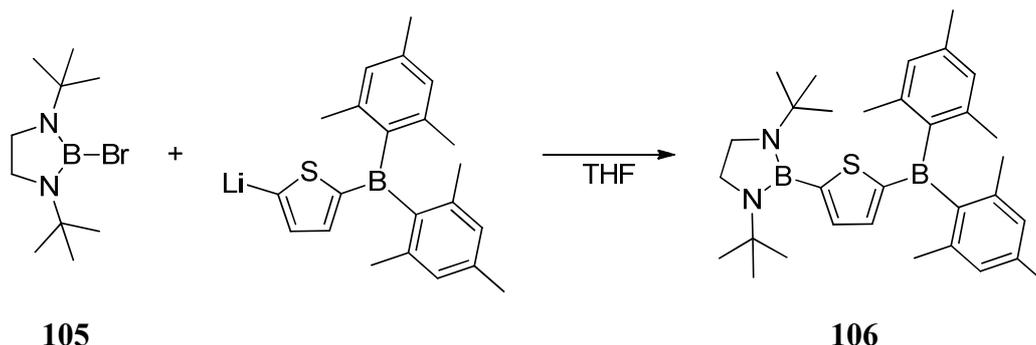
**MS/EI (m/z):** 510.3 [ $\text{M}^+$ , 100%], 495.2 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 64%], 390.4 [ $\text{M}^+ - \text{MesH}$ , 90%].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$  [510.39]

Ber.:	C 75.30%	H 8.69%	N 5.49%
Gef.:	C 74.93%	H 8.49%	N 5.34%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.38 Synthese von 1,3-Di-*tert*-butyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborolidin (**106**)



1.2 mL (1.9 mmol) *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 0.63 g (1.9 mmol) 2-Dimesitylborylthiophen in 40 mL THF getropft. Die Lösung wird 30 Minuten bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wird. Nun werden 0.50 g (1.9 mmol) **105** zugegeben. Es wird 16 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in 60 mL *n*-Hexan suspendiert und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch 0.74 g (1.4 mmol, 76%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 1.04$  (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.20 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.30 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 3.11 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.82 (s, 4H, H-Mesityl), 7.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.49 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.1$  (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.6 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 30.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.8 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 128.6 (s, CH-Mesityl), 133.8 (s, CH-Thienyl), 138.2 (s, *p*-C-Mesityl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 140.9 (s, CH-Thienyl), 142.1 (s, BC-Mesityl), 153.0 (s, BC-Thienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 30.2$  (s, B-Diazaborolidin), 65.9 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

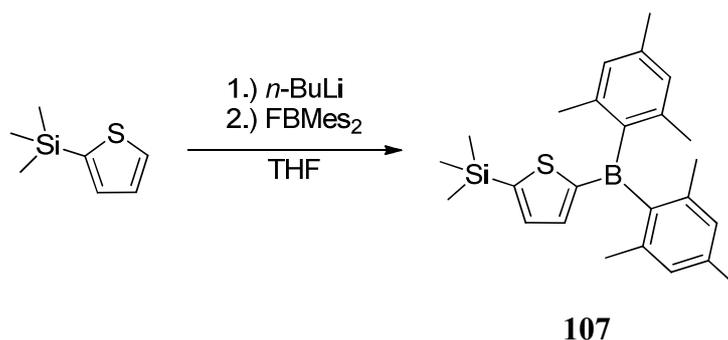
**MS/EI (m/z):** 512.4 [ $\text{M}^+$ , 100%], 479 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 85%], 392 [ $\text{M}^+ - \text{HMes}$ , 90%].

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$  [512.41]

Ber.:	C 75.01%	H 9.05%	N 5.47%
Gef.:	C 74.53%	H 8.69%	N 5.23%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.39 Synthese von 2-Dimesitylboryl-5-trimethylsilylthiophen (107)



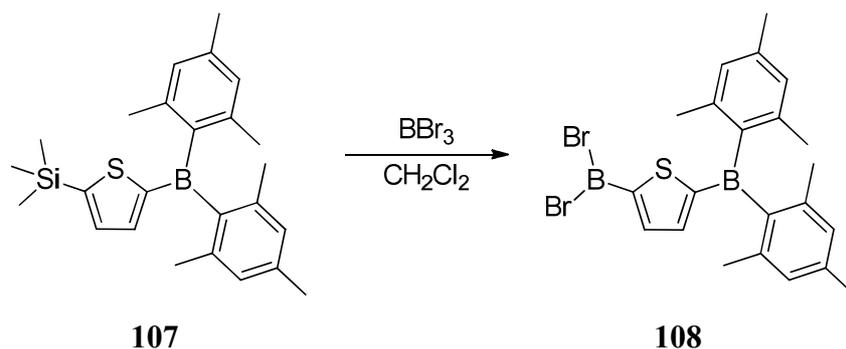
7 mL (11.3 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) werden bei -78 °C langsam zu einer Lösung von 1.7 g (11.2 mmol) 2-Trimethylsilylthiophen in 80 mL THF getropft. Nach 30 Minuten wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 30 Minuten gerührt. Nun werden 3.0 g (11.2 mmol) Dimesitylfluorboran in 50 mL *n*-Pentan zugegeben. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor 100 mL Wasser zugegeben werden. Die wässrige Phase wird zweimal mit 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Cyclohexan) gereinigt. Es werden 4.1 g (10.1 mmol, 90%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 0.18$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.19 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 2.26 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 6.82 (s, 4H, H-Mesityl), 7.27 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = -0.4$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.1 (s, *p*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 23.6 (s, *o*- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 128.6 (s, CH-Mesityl), 136.1 (s, CH-Thienyl), 138.5 (s, *p*-C-Mesityl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, CH-Thienyl), 141.9 (s, BC-Mesityl), 155.0 (s, C- $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 155.9 (s, BC-Thienyl) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 66.5$  (s) ppm.

### 5.4.40 Synthese von 2-Dimesitylboryl-5-dibromborylthiophen (108)



Zu einer Lösung von 1.15 g (2.8 mmol) **107** in 10 mL Dichlormethan werden mit 1.07 g (4.3 mmol) Bortribromid versetzt. Die Lösung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt werden. Das Produkt wird anhand seiner NMR-Spektren identifiziert und weiter umgesetzt.

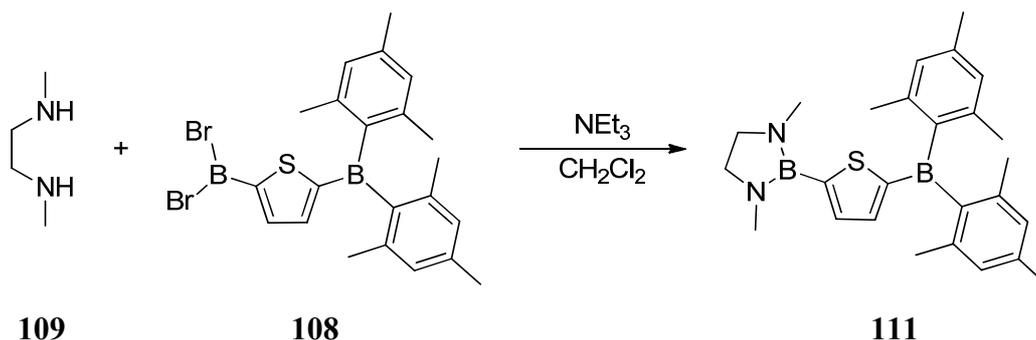
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 2.11$  (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.16 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 6.75 (s, 4H, H-Mesityl), 7.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7$  Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 21.1$  (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.4 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128.0 (s, CH-Mesityl), 139.7 (s, *p*-C-Mesityl), 140.0 (s, CH-Thienyl), 140.9 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, BC-Mesityl), 144.4 (s, CH-Thienyl), 153.7 (s, BC-Thienyl), 166.2 (s, C-BBr<sub>2</sub>) ppm.

**$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**  $\delta = 49.0$  (s, Dibromoboryl), 68.8 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.41 Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1,3,2-diazaborolidin (111)



Zu einer Suspension von 0.2 g (4.8 mmol) Calciumhydrid in 20 mL Dichlormethan werden gleichzeitig Lösungen von 0.68 g (1.36 mmol) **108** und 0.12 g (1.36 mmol) *N,N*-Dimethylethan-1,2-diamin (**109**) in jeweils 10 mL Dichlormethan getropft. Nach 16 Stunden Rühren wird der Ansatz filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mittels Kurzwegdestillation aufgereinigt und das Destillat aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 0.23 g (0.05 mmol, 39.9%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 2.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.60 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.95 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.82 (s, 4H, H-Mesityl), 7.40 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.66 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 21.1 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.6 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 34.3 (s, CH<sub>3</sub>), 51.74 (s, NCH<sub>2</sub>), 128.6 (s, CH-Mesityl), 135.2 (s, CH-Thienyl), 138.5 (s, *p*-C-Mesityl), 140.8 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, CH-Thienyl), 141.9 (s, BC-Mesityl), 153.9 (s, BC-Thienyl) ppm.

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):** δ = 29.4 (s, B-Diazaborolidin), 66.4 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

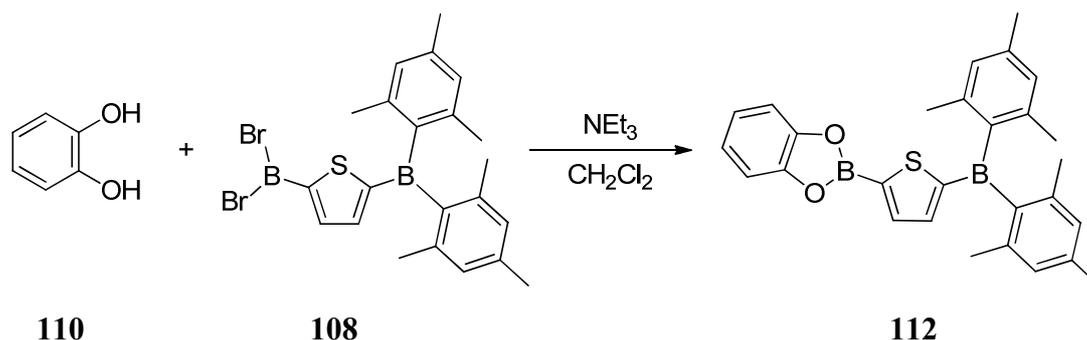
**MS/EI (m/z):** 428.3 [M<sup>+</sup>, 100%], 413.3 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 308.2 [M<sup>+</sup>-MesH, 77%].

**Elementaranalyse:** C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S [428.25]

Ber.:	C 72.92%	H 8.00%	N 6.54%
Gef.:	C 72.23%	H 7.83%	N 6.23%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.42 Synthese von 2-(5-(Dimesitylboryl)thiophen-2-yl)benzodioxaborol (112)



1.43 g (2.8 mmol) **108** werden in 10 mL Dichlormethan gelöst. Nun wird eine Lösung von 0.31 g (2.8 mmol) Catechol (**110**) und 0.57 g (5.7 mmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 16 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über eine 10 cm dicke Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm) Schicht ( $\varnothing = 0.5$  cm) filtriert. Zunächst trennt man durch Waschen mit Dichlormethan entstandene Nebenprodukte ( $R_f = 0.95$ ) ab. Nun wird das Produkt mit Diethylether eluiert ( $R_f = 0.90$ ). Entfernen des Lösungsmittels liefert 1.05 g (2.3 mmol, 82%) des Produktes in Form eines farblosen Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 2.21$  (s, 18H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 6.78 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 6.81 (s, 4H, H-Mesityl), 7.00 (m, 2H, CH=CH-CH=CH), 7.45 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.88 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz, 1H, H-Dithienyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 21.1$  (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 112.6 (s, CH=CH-CH=CH), 122.9 (s, CH=CH-CH=CH), 128.7 (s, CH-Mesityl), 139.0 (s, *p*-C-Mesityl), 139.8 (s, CH-Thienyl), 140.5 (s, CH-Thienyl), 140.9 (s, *o*-C-Mesityl), 141.6 (s, BC-Mesityl), 148.4 (s, C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 158.9 (s, BC-Thienyl) ppm.

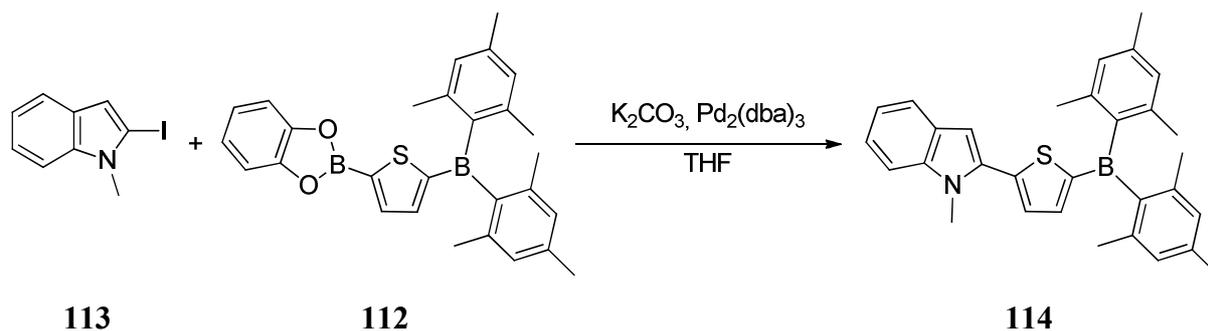
**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta = 30.5$  (s, Catecholboran), 67.3 (s, B-Dimesitylboryl) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [450.21].

Ber.:	C 74.70%	H 6.27%	N 7.12%
Gef.:	C 73.82%	H 6.24%	N 7.15%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.43 Synthese von 2-(5-(Dimesitylboryl)thiophen-2-yl)-1-methylindol (**114**)



0.45 g (1.0 mmol) **112**, 0.25 g (1.0 mmol) 2-Iod-1-methylindol (**113**), 0.17 g (1.2 mmol) Kaliumcarbonat und 13 mg (0.01 mmol)  $Pd_2(dba)_3$  werden 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle). Nun werden 100 mL Diethylether zugegeben und die Lösung wird jeweils zweimal mit 100 mL Ammoniumchlorid-, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol über Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, l = 10 cm,  $\varnothing = 0.5$  cm) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert, wodurch 0.29 g (0.6 mmol, 63%) des Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten werden. Einkristalle liefert die Kristallisation aus Chloroform.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.20$  (s, 12H, *o*- $CH_3$ -Mesityl), 2.34 (s, 6H, *p*- $CH_3$ -Mesityl), 3.90 (s, 3H, N- $CH_3$ ), 6.80 (s, 1H, H-Indenyl), 6.87 (s, 4H, H-Mesityl), 7.14 (m, 1H, H-Indenyl), 7.26 (m, 1H, H-Indenyl), 7.35 (m, 1H, H-Indenyl), 7.38 (d,  $^3J_{HH} = 3.7$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.49 (d,  $^3J_{HH} = 3.7$  Hz, 1H, H-Dithienyl), 7.61 (m, 1H, H-Indenyl) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 21.3$  (s, *p*- $CH_3$ -Mesityl), 23.6 (s, *o*- $CH_3$ -Mesityl), 31.6 (s, N- $CH_3$ ), 103.6 (s, CH-Indenyl), 109.7 (s, CH-Indenyl), 120.2 (s, CH-Indenyl), 120.2 (s, CH-Indenyl), 122.6 (s, CH-Indenyl), 127.7 (s, C-Indenyl), 128.3 (s, CH-Mesityl), 138.7 (s, *p*-C-Mesityl), 139.0 (s, C-Indenyl), 140.9 (s, *o*-C-Mesityl), 141.2 (s, CH-Thienyl), 141.1 (s, BC-Mesityl), 147.0 (s, C-Thienyl), 158.9 (s, BC-Thienyl) ppm.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 65.6$  (s,) ppm.

MS/EI (m/z): 461.5 [ $M^+$ , 80%], 341.2 [ $M^+$ -MesH, 100%].

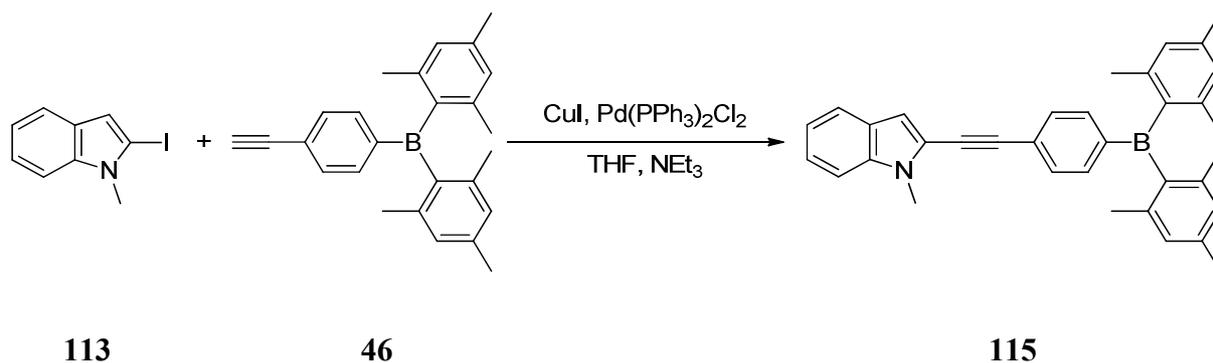
Elementaranalyse:  $C_{31}H_{32}BNS$  [461.47].

Ber.:	C 80.68%	H 6.99%	N 3.04%
Gef.:	C 80.64%	H 6.95%	N 3.14%

Röntgenstrukturanalyse: [eick18](#) (Anhang)

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.44 Synthese von 2-((4-(Dimesitylboryl)phenyl)ethinyl)-1-methylindol (**115**)



0.37 g (1.5 mmol) 2-Iod-1-methylindol (**113**) und 0.51 g (1.5 mmol) 4-Dimesitylborylphenylacetylen (**46**) werden in einer Mischung aus jeweils 20 mL THF und Triethylamin dreimal mittels Freeze-Pump-Thaw entgast. Nun werden 6 mg (0.03 mmol) Kupferiodid und 10 mg (0.014 mmol) Palladium-bis(triphenylphosphin)-dichlorid zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit 100 mL Diethylether versetzt und jeweils zweimal mit 50 mL gesättigter Lösungen von Ammoniumchlorid, Natriumhydrogencarbonat und Natriumchlorid gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Toluol) gereinigt. Es werden 0.55 g (1.15 mmol, 79%) des Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.12 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 2.21 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 3.25 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.81 (s, 4H, H-Mesityl), 6.96 (s, 1H, H-Indenyl), 6.97 (m, 1H, H-Indenyl), 7.13 (m, 1H, H-Indenyl), 7.22 (m, 1H, H-Indenyl), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz 2H, H-Phenyl), 7.56 (m, 1H, H-Indenyl), 7.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz 2H, H-Phenyl) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.1 (s, *p*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 23.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>-Mesityl), 29.9 (s, N-CH<sub>3</sub>), 84.0 (s, N-C-C≡C-C), 95.5 (s, N-C-C≡C-C), 108.4 (s, CH-Indenyl), 109.6 (s, CH-Indenyl), 120.4 (s, CH-Indenyl), 121.3 (s, CH-Indenyl), 121.8 (s, N-C-C≡C-C), 123.4 (s, CH-Indenyl), 126.5 (s, N-C-C≡C-C), 127.4 (s, C-Indenyl), 128.7 (s, CH-Mesityl), 131.1 (s, CH-Phenyl), 136.4 (s, CH-Phenyl), 137.8 (s, C-Indenyl), 139.0 (s, *p*-C-Mesityl), 140.9 (s, *o*-C-Mesityl), 141.8 (s, BC-Mesityl), 146.6 (s, BC-Phenyl) ppm.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 74.5 (s) ppm.

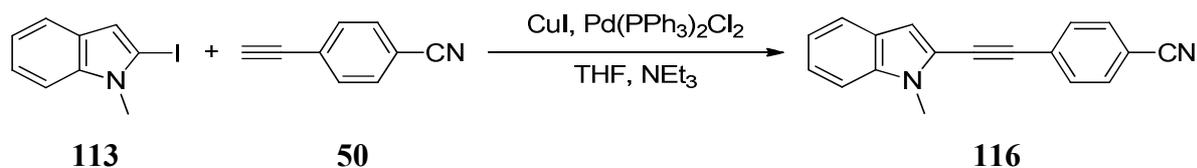
MS/EI (m/z): 479.3 [M<sup>+</sup>, 83%], 399.2 [M<sup>+</sup>-MesH, 100%].

Elementaranalyse: C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>BN [479.46].

Ber.:	C 87.68%	H 7.15%	N 2.92%
Gef.:	C 87.04%	H 7.01%	N 2.63%

## 5. Experimenteller Teil

### 5.4.45 Synthese von 4-((1-Methylindol-2-yl)ethinyl)benzonnitril (**116**)



0.83 g (3.2 mmol) 2-Iod-1-methylindol (**113**) und 0.41 g (3.22 mmol) 4-Cyano-phenylacetylen (**50**) werden in einer Mischung aus jeweils 20 mL THF und Triethylamin drei Mal mittels Freeze-Pump-Thaw entgast. Nun werden 12 mg (0.06 mmol) Kupferiodid und 23 mg (0.03 mmol) Palladium-bis(triphenylphosphin)-dichlorid zugegeben und die Lösung 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird mit 100 mL Diethylether versetzt und jeweils zweimal mit 50 mL gesättigter Lösungen von Ammoniumchlorid, Natriumhydrogencarbonat und Natriumchlorid gewaschen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 (0.06-0.2 mm, Laufmittel Toluol) gereinigt, wodurch 0.71 g (2.77 mmol, 86%) des Produktes in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten werden. Einkristalle liefert die Kristallisation aus Benzol.

**<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 3.22 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz 2H, H-Phenyl), 6.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz 2H, H-Phenyl), 6.98 (s, 1H, H-Indenyl), 6.99 (m, 1H, H-Indenyl), 7.14 (m, 1H, H-Indenyl), 7.24 (m, 1H, H-Indenyl), 7.57 (m, 1H, H-Indenyl) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 29.9 (s, N-CH<sub>3</sub>), 85.7 (s, N-C-C $\equiv$ C-C), 94.0 (s, N-C-C $\equiv$ C-C), 109.0 (s, CH-Indenyl), 109.7 (s, CH-Indenyl), 111.9 (s, C-CN), 118.2 (s, C-CN), 120.7 (s, CH-Indenyl), 120.9 (s, N-C-C $\equiv$ C-C), 121.5 (s, CH-Indenyl), 123.8 (s, CH-Indenyl), 126.9 (s, N-C-C $\equiv$ C-C), 127.7 (s, C-Indenyl), 131.3 (s, CH-Phenyl), 131.8 (s, CH-Phenyl), 137.9 (s, C-Indenyl).

**<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 74.9 (s) ppm.

**MS/EI (m/z):** 256.1 [M<sup>+</sup>, 100%].

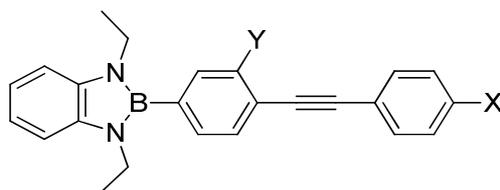
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> [256.30].

Ber.:	C 84.35%	H 4.72%	N 10.93%
Gef.:	C 83.67%	H 4.87%	N 10.54%

**Röntgenstrukturanalyse:** eick17 (Anhang)

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand zunächst in der Synthese von Verbindungen, die neben unterschiedlichen Donor- und Akzeptorgruppen auch eine Benzodiazaboroleinheit tragen. Auf Basis der photophysikalischen Daten der Verbindungen **16-22**, unterstützt durch DFT- und TD-DFT Rechnungen im Arbeitskreis CHROSTOWSKA, konnte eine Vielzahl von Erkenntnissen über Einfluss und die Eigenschaften von Benzodiazaborolsubstituenten erhalten werden.



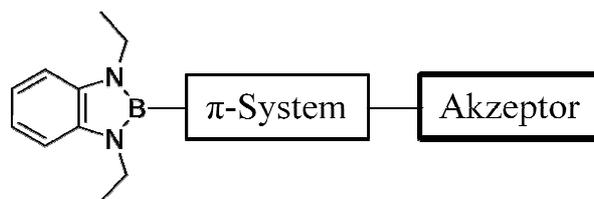
	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
<b>Y =</b>	H	H	CN	CN	CN	CN	CN
<b>X =</b>	H	BDB	H	OMe	SMe	NMe <sub>2</sub>	CN

Mit Ausnahme der Verbindung **21** ist bei allen anderen Verbindungen das HOMO auf der Benzodiazaboroleinheit lokalisiert, was den Donorcharakter dieses Heterocyclus unterstreicht. Da bei den Verbindungen **16-22** das LUMO hauptsächlich auf dem Diphenylacetylen-System oder der Benzonitrileinheit lokalisiert ist, findet bei diesen Verbindungen bei der Anregung eine Ladungsverschiebung statt. Die sehr hohen, nach dem Lippert-Mataga Formalismus abgeschätzten, Übergangsdipolmomente von  $\Delta\mu \approx 19$  D belegen den „Charge Transfer“ Charakter dieser Übergänge.

Auffällig sind hier auch die ungewöhnlich hohen Stokes Verschiebungen der Verbindungen **16-20** und **22** in unpolaren Lösungsmitteln, die durch eine Beteiligung der Benzodiazaboroleinheit am internen „Charge Transfer“ hervorgerufen werden. Um den Ursprung dieser hohen Stokes Verschiebungen herauszufinden und die Donorstärke der Benzodiazaborolgruppe abschätzen zu können, wurde eine Reihe von linearen Donor-Akzeptor Systemen (**40-44**, **47-49** und **52**) synthetisiert und detailliert untersucht.

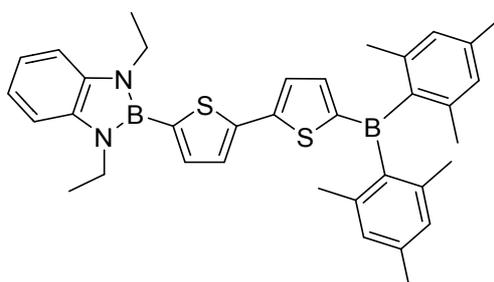
Die Analyse der Struktur und der photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden durch DFT und TD-DFT Rechnungen im Arbeitskreis MARDER ergänzt.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung eines linearen Donor-Akzeptor Systems auf Benzodiazaborolbasis.

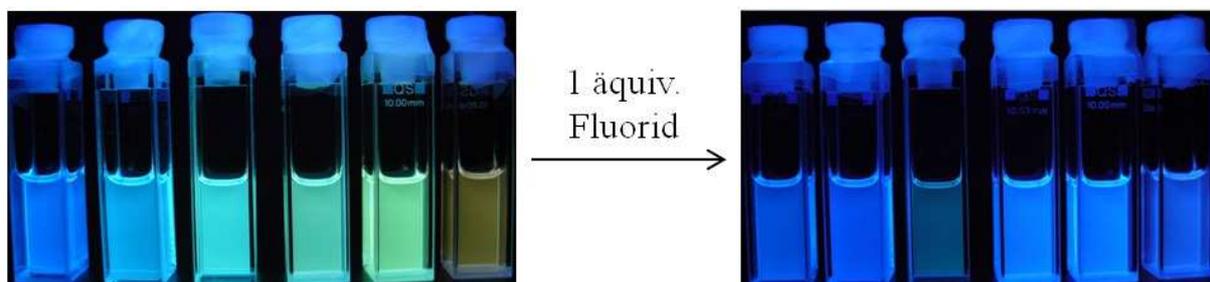
Des Weiteren zeigen detaillierte Untersuchungen, dass Verbindung **44** in unpolaren Lösungsmitteln, sowie in einer Polymermatrix blaues Licht emittiert. In einem polaren Lösungsmittel wie THF, sowie im Feststoff fluoresziert die Verbindung grün.



**44**

Durch die Kombination von Benzodiazaborolen mit Dimesitylborylgruppen über ein konjugiertes  $\pi$ -System wurden Donor-Akzeptor Verbindungen mit interessanten Eigenschaften erhalten. Das besondere an diesen Verbindungen ist, dass sie zwei Gruppen mit jeweils einem dreifach koordinierten Boratom tragen, wobei die eine Gruppe als Donor und die andere als Akzeptor fungiert.

Diese Verbindungen zeigen außerdem eine deutliche Veränderung in der Emission nach der Zugabe äquimolarer Mengen von Fluoridionen.

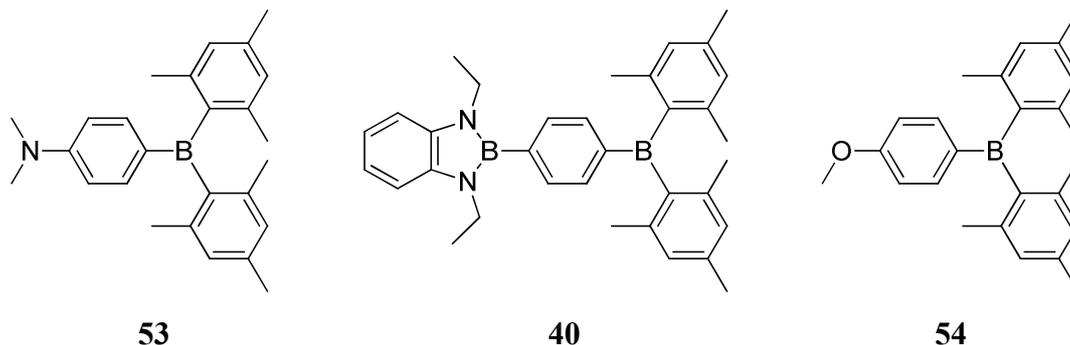


**Abbildung 6.2:** Veränderung der Emission, bei der Zugabe von Fluoridionen zu Verbindung **44**.

Die Größe der solvatochromen Verschiebung, als auch die Lage der HOMOs in den Donor-Akzeptor Verbindungen **40**, **53** und **54**, liefern Ergebnisse durch welche die Donorstärke eines

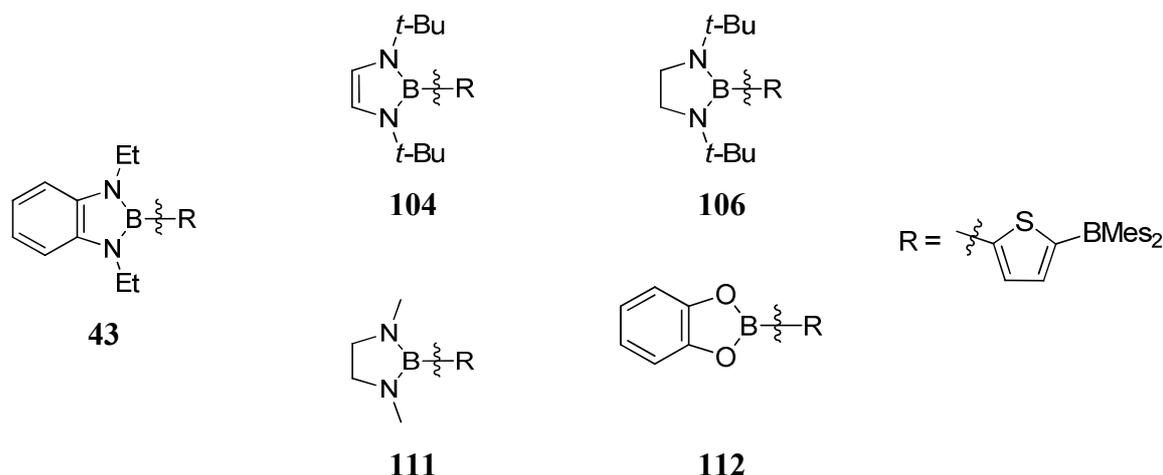
## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Benzodiazaborolsubstituenten zwischen der einer Dimethylamino- und einer Methoxygruppe eingeordnet werden kann.



Die Geometrieoptimierungen des ersten angeregten Zustandes der Verbindungen **40-41** und **43-44** legen die Schlussfolgerung nahe, dass der hohe Stokes Shift in diesen Verbindungen auf eine Konformationsänderung innerhalb der Benzodiazaboroleinheit im angeregten Zustand zurückzuführen ist.

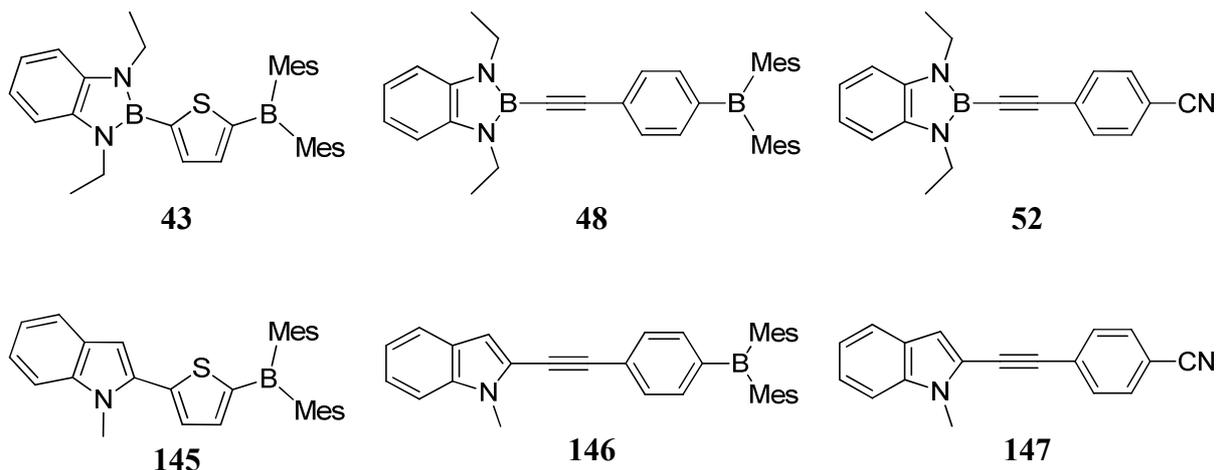
Einen weiteren Bestandteil dieser Arbeit stellt die Untersuchung von anderen borhaltigen Heterocyclen da. Hierbei zeigte der Vergleich zwischen der Verbindung **43** und den analogen Verbindungen mit den borhaltigen Heterocyclen (**104**, **106**, **111**, **112**), dass ausschließlich bei dem Benzodiazaborol **43** ein interner „Charge Transfer“, vom Heterocyclus zur Dimesitylborylgruppe, stattfindet.



Dieses belegt die Ausnahmestellung, welche die Benzodiazaborolgruppe im Vergleich zu anderen borhaltigen Heterocyclen einnimmt.

Die indolsubstituierten Verbindungen **145-147** sind zwar isoelektronisch zu den Benzodiazaborolverbindungen **43**, **48** und **52**, zeigen allerdings bei den photophysikalischen Ergebnissen deutliche Unterschiede.

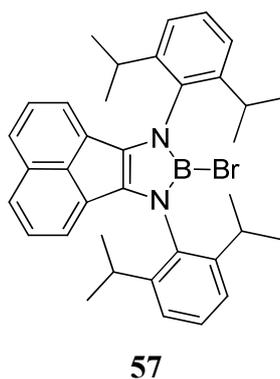
## 6. Zusammenfassung und Ausblick



Die Verbindungen **145-147** zeigen, wie die analogen Verbindungen **43**, **48** und **52**, intensive „Charge Transfer“ Übergänge, was sich in einer hohen solvatochromen Verschiebung der Emission äußert. Dieses Ergebnis zeigt, dass es sich diesen beiden Substituenten um Donatoren mit ähnlicher Donorstärke handelt. Weitere Gemeinsamkeiten zwischen diesen Verbindungsklassen zeigen sich bei der Höhe der Extinktionskoeffizienten und den guten Quantenausbeuten. Neben diesen Gemeinsamkeiten zeigen sich aber auch deutliche Unterschiede. Die Indolverbindungen **145-147** besitzen im Vergleich zu ihren Diazaborolanaloga bathochrom verschobene Absorptionsmaxima, was sich in einer stärkeren Farbe der Feststoffe äußert und in einer unpolaren Umgebung zu Reabsorptionseffekten bei der Emission führt. Diese Reabsorptionseffekte treten bei den Verbindungen **43**, **48** und **52** aufgrund der, durch die Benzodiazaborolgruppe hervorgerufenen, hohen Stokes Verschiebungen nicht auf.

Neben den Veränderungen des  $\pi$ -Systems und der Untersuchung verschiedener Akzeptorgruppen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch neue Diazaborole synthetisiert und untersucht, um so deren Donoreigenschaften zu modifizieren.

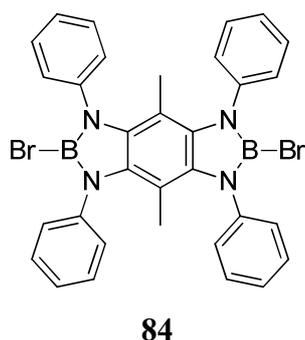
Das bromsubstituierte Acenaphthodiazaborol **57** konnte synthetisiert und charakterisiert werden. Allerdings gelang es nicht diese Verbindung weiter zu derivatisieren.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

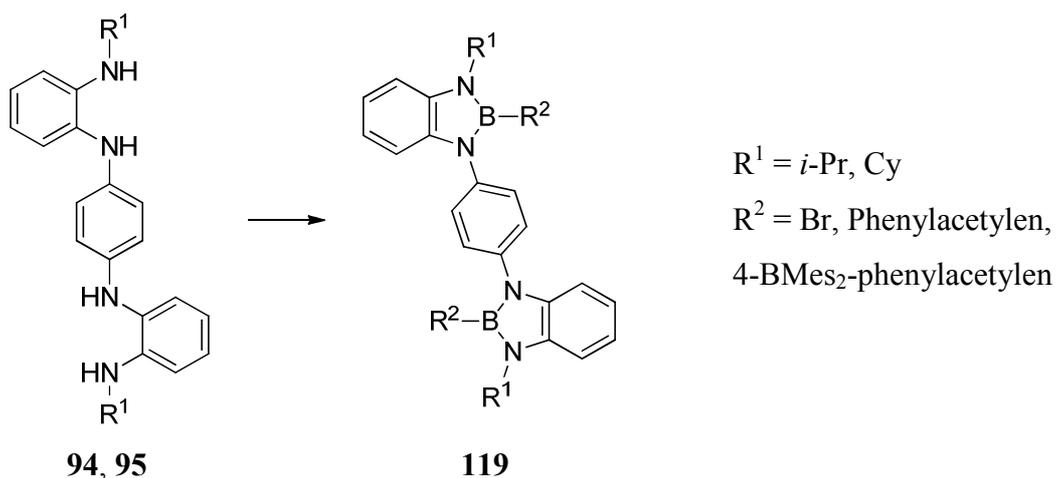
Auf einem alternativen Syntheseweg gelang es zwar die (hetero-)arylsubstituierten Acenaphthodiazaborole **63-66** zu erhalten, doch weisen diese aufgrund ihrer Absorption im sichtbaren Spektralbereich eine intensive Rotfärbung auf und zeigen keinerlei Fluoreszenz, sodass diese Verbindungsklasse für weitere photophysikalische Untersuchungen ungeeignet erschien.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Polymeren bzw. der entsprechenden Vorstufen mit Benzodiazaborolen in der Hauptkette. Mit der Verbindung **84** konnte das erste Bisdiazaborol erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.



Allerdings war es nicht möglich zu Polymeren mit Diazaborolen in der Hauptkette zu gelangen.

Durch die Synthese der neuen Tetraaminverbindungen **94** und **95** war es möglich zu den 1,4-Bis-benzodiazaborol-benzolen vom Typ **119** zu gelangen.



Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen vom Typ **119** weisen allerdings eine zu schlechte Löslichkeit auf, um sie als Baustein von Polymeren mit Diazaborolen in der Hauptkette zu verwenden. Dies konnte auch nicht durch eine Erweiterung der Alkylkette von  $R^1 = iso\text{-Propyl}$  zu  $cyclo\text{-Hexyl}$  erreicht werden. Durch die Einführung von aromatischen oder

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

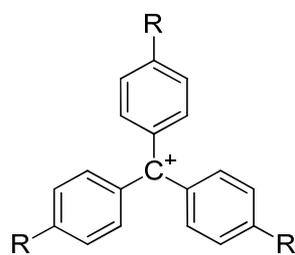
polaren Gruppen, wie zum Beispiel Ethern, könnte die Löslichkeit dieser Verbindungen in polaren Lösungsmitteln verbessert werden, was die Folgechemie dieses Systems deutlich erleichtern sollte.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Benzodiazaboroleinheit eine einzigartige Kombination von Eigenschaften mit sich bringt. Dieser Bor-Stickstoff Heterocyclus fungiert bei der Anregung mit UV-Licht als  $\pi$ -Elektronen-Donor, obwohl er ein dreifach koordiniertes Boratom enthält.

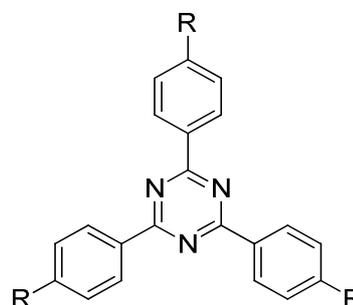
Durch die Kombination mit Akzeptoreinheiten werden Verbindungen erhalten, die im Grundzustand eine geringe und im angeregten Zustand eine hohe Polarität aufweisen, was sich in einem hohen Übergangsdipolmoment äußert. Diese Eigenschaften gehen einher mit hohen Extinktionskoeffizienten und Quantenausbeuten.

Die ungewöhnlich hohen Stokes Verschiebungen, die durch Konformationsänderungen innerhalb der Diazaboroleinheit hervorgerufen werden, stellen ein Phänomen da, das für eine Donorgruppe bisher einzigartig ist.

Diese außergewöhnliche Kombination von Eigenschaften machen Benzodiazaborole für nachfolgende Arbeiten zu einem besonders interessanten Forschungsgebiet. So würde sich die Kombination von Benzodiazaborolen mit anderen Akzeptoreinheiten anbieten.



**120**

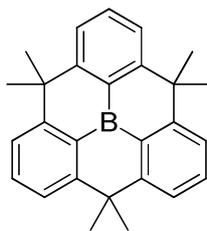


**121**

Carbokationen **120** sind Bestandteile in einer sehr großen Zahl von Farbstoffen. Durch die Substitution mit Benzodiazaborolen würden Verbindungen mit völlig neuen Eigenschaften entstehen. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination von Benzodiazaborolen mit Triazinderivaten **121**. Diese sind ebenfalls Akzeptoreinheiten mit interessanten photophysikalischen Eigenschaften und können gleichzeitig als Elektronen-Transport Materialien eingesetzt werden.<sup>83</sup>

Ein weiteres Akzeptorsystem, das sich für die Kombination mit Benzodiazaborolen anbietet, ist das von YAMAGUCHI *et al.* synthetisierte Triphenylboran **122**.<sup>84</sup>

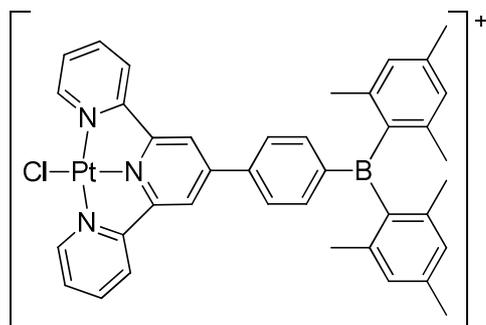
## 6. Zusammenfassung und Ausblick



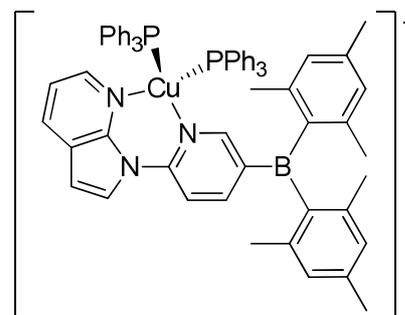
122

Dieses Akzeptorsystem ist aufgrund der coplanaren Anordnung der Phenylringe nicht nur stabil gegenüber Wasser und Nucleophilen, sondern verfügt ebenfalls über eine optimale  $\pi$ -Konjugation zwischen dem freien  $p_z$ -Orbital des Boratoms und den Phenylresten.

Die Übergangsmetall-Komplexe **123** und **124** weisen bei Bestrahlung mit UV-Licht eine intensive Phosphoreszenz, mit hohen Phosphoreszenzquantenausbeuten von  $\phi = 0.88$ , im sichtbaren Bereich auf.<sup>85</sup>



123



124

Diese Phosphoreszenz wird durch einen Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) hervorgerufen, wobei die Dimesitylborylgruppe den Liganden darstellt. Durch die Einführung eines Benzodiazaborolsubstituenten in diese oder analoge Komplexe könnten Verbindungen erhalten werden, die eine duale Emission aus Phosphoreszenz und Fluoreszenz zeigen. Wobei die Phosphoreszenz durch den MLCT, und die Fluoreszenz durch den internen „Charge Transfer“ hervorgerufen wird.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Substitution von organischen Systemen mit Benzodiazaborolen generell zu neuen Verbindungen mit deutlich veränderten Eigenschaften führt. Seine einzigartigen Eigenschaften und Einflüsse machen die Donorgruppe „Benzodiazaborol“ zu einem interessanten und lohnenswerten Forschungsprojekt für folgende Arbeiten.

---

## Short abstract

A series of diphenylacetylenes (**17-22**) with one 1,3,2-benzodiazaborolyl end group and a second end group X were synthesized and fully characterised. These borolated systems show intense blue luminescence in non-polar solvents, whereas green luminescence was observed in polar solvents. The LUMOs in all the molecules under study are mainly located on the diphenylacetylene bridge, while the HOMOs are mainly located on the diazaborole part. Unlike their absorption maxima, their emission maxima are characterized by large solvatochromic shifts in solvents of increasing polarity, which is indicative of significant transition dipole moment upon excitation. Using the Lippert-Mataga approximation changes of the dipole moment between the ground-state and the excited-state of *ca.* 19 D for these substances were estimated.

A series of novel organic donor- $\pi$ -acceptor systems (**40, 41, 43, 44, 48, 49** and **101**) containing benzodiazaborolyl groups as  $\pi$ -donors and dimesitylboryl groups as  $\pi$ -acceptors was synthesized. The compounds are all fluorescent with large Stokes shifts up to 9800  $\text{cm}^{-1}$ . While the electron-accepting property of the dimesitylboron group is known to be between that of the cyano and nitro group, the photophysical studies and computations show that the electron-donating effect of the benzodiazaborolyl group is between that of dimethylamino and methoxy groups. The excited-state ( $S_1$ ) geometries show the borolyl group significantly altered compared to the ground-state ( $S_0$ ) geometries. This borolyl group reorganization in the excited state is believed to be responsible for the large Stokes shifts in organic  $\pi$ -systems containing benzodiazaborolyl groups as terminal substituents.

In the course of a program on synthesis, structure and properties of 1,3,2-diazaboroles we were also interested in the origin of the donor character of benzodiazaboroles, even though they contain a three-coordinate boron atom. Thus we synthesized a variety of compounds, with a dimesitylboryl group as  $\pi$ -acceptor and an additional functional group, which is closely related to a benzodiazaborole (**104, 106, 111, 112, 114** and **115**). Thereby we have found significant changes in the photophysical properties as a consequence of the introduction of a diazaborole unit instead of a “common” donor substituent. A benzodiazaborole unit leads to species with high extinction coefficients, transition dipole moments, fluorescence quantum yields and large Stokes shifts.

In conclusion it is obvious, that the benzodiazaborole unit confers unique photophysical properties to extended  $\pi$ -systems.

## 7. Literatur

- 
- <sup>1</sup> a) T. X. Sun, G. E. Jabbour, *MRS Bull.* **2002**, 27, 309; b) J. Kido, *Phys. World* **1999**, 12, 27.
- <sup>2</sup> a) D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules und Crystals, Vols. 1, 2*, Academic Press, New York **1987**.
- <sup>3</sup> A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 334; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2012**, 51.
- <sup>4</sup> N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21.
- <sup>5</sup> A. Stock, E. Poland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 2215.
- <sup>6</sup> J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, C1.
- <sup>7</sup> L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 519; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 467.
- <sup>8</sup> L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1145.
- <sup>9</sup> L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491.
- <sup>10</sup> L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2663.
- <sup>11</sup> L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch. (Teil B)* **1999**, 54, 363.
- <sup>12</sup> E. Dobbert, L. Weber, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 705.
- <sup>13</sup> L. Weber, I. Domke, C. Schmidt, T. Braun, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 2127-2132.
- <sup>14</sup> a) L. J. Schupp, C. A. Brown, *Abstracts of Papers, 128<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, Minneapolis, Minn.* **1955**, p. 48-R; b) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3076.
- <sup>15</sup> D. Ulmschneider, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2733.
- <sup>16</sup> S. Maruyama, Y. Kawanishi, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2245.
- <sup>17</sup> J. Schulze, *Dissertation*, Universität Essen, **1980**.
- <sup>18</sup> a) H. B. Wartig, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2001**; b) V. Werner, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **2005**.
- <sup>19</sup> L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777.
- <sup>20</sup> a) T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9714; b) T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 4, 283; c) T. Noda, Y. Shirota, *J. Lumin.* **2000**, 87, 1168.
- <sup>21</sup> a) N. Matsumi, T. Umeyama, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, 33, 3956; b) F. Matsumoto, Y. Chujo, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 27.

## 7. Literatur

- <sup>22</sup> a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *16*, 3051; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927; b) C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 644; c) K. C. Ching, M. Lequan, R. M. Lequan, A. Grisard, D. Markovitski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2225.
- <sup>23</sup> a) „Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials“: *ACS Symp. Ser.* **1983**, 233; b) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- <sup>24</sup> S. Yamaguchi, A. Wakamiya, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, No. 7, 1413.
- <sup>25</sup> a) L. Weber, A. Penner, I. Domke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 563; b) L. Weber, J. Kahlert, H. G. Stammer and B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1729.
- <sup>26</sup> Merck Patent; J. Kaiser, H. Heil, P. Stoessel, D. Joosten, S. Leu, *PCT Int. Appl.* **2010**, WO 2010108579, A1 20100930.
- <sup>27</sup> L. Weber, V. Werner, M. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339.
- <sup>28</sup> L. Weber, V. Werner, M. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823.
- <sup>29</sup> J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 2<sup>nd</sup> Edition, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, **1999**.
- <sup>30</sup> a) M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzkiwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth and P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199. b) Y. Yamaguchi, T. Ochi, T. Wakayima, Y. Matsubara and Z.-i. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 713.
- <sup>31</sup> V. Werner, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2009**.
- <sup>32</sup> P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**.
- <sup>33</sup> Der Radius  $r$  stellt den Onsagerradius da, der nach dem Lippert-Mataga Formalismus erhalten wird und sich aus den Onsagerkavitäten zusammensetzt. Für Details siehe: S. Schwedler, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2009**.
- <sup>34</sup> G. Weber, F. J. Farris, *Biochemistry* **1975**, *18*(14), 3075.
- <sup>35</sup> L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 5248.
- <sup>36</sup> a) K. Okada, T. Sugawa, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 74; b) S. M. Cornet, K. B. Dillon, C. D. Entwistle, M. A. Fox, A. E. Goeta, H. P. Goodwin, T. B. Marder, A. L. Thompson, *Dalton Trans.* **2003**, 4395; c) C. D. Entwistle, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. A. Fox, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2004**, 702; d) C. D. Entwistle, T. B. Marder, P. S. Smith, J. A. K. Howard, M. A. Fox, S. A. Mason, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 5091.

## 7. Literatur

- <sup>37</sup> a) J. O. Huh, Y. Do, M. H. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 1022; b) J. O. Huh, H. Kim, K. M. Lee, Y. S. Lee, Y. Do, M. H. Lee, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1138; c) J. Fiedler, S. Zališ, A. Klein, F. M. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3039; d) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305; e) Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 5.
- <sup>38</sup> L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Böhling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4434-4446.
- <sup>39</sup> L. Weber, D. Eickhoff, T. B. Marder, M. A. Fox, P. J. Low, A. D. Dwyer, D. J. Tozer, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369.
- <sup>40</sup> a) Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jardin, S. Fatallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2758; b) J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 229.
- <sup>41</sup> A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
- <sup>42</sup> a) Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425; b) M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118; c) D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123; d) T. Stein, L. Kronik, R. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2818; e) M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054112; f) M. J. G. Peach, C. R. L. Sauer, K. Ruud, M. Guillaume, D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4465; g) A. D. Dwyer, D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2816.
- <sup>43</sup> Y. Ooyama, Y. Harima, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8372.
- <sup>44</sup> a) Y. Sagara, T. Mutai, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1520; b) Y. Sagara, T. Kato, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5253; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1; c) Y. Sagara, T. Kato, *Nat. Chem.* **2010**, *1*, 605; d) G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2160; e) S.-J. Yoon, J. W. Chung, J. Gierschner, K. S. Kim, M.-G. Choi, D. Kim; S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13675.
- <sup>45</sup> a) C. Wade, A. Broomsgrrove, S. Aldridge, F. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958; b) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372; c) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816; d) Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 201; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2036; e) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748.
- <sup>46</sup> a) Y. Cui, F. H. Li, Z. H. Lu, S. N. Wang, *Dalton Trans.* **2007**, 2634; b) D. R. Bai, X. Y. Liu, S. N. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5713.

## 7. Literatur

---

- <sup>47</sup> J. Kahlert, *Universität Bielefeld*, Privatmitteilung.
- <sup>48</sup> L. Weber, J. Förster, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5048.
- <sup>49</sup> G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2744.
- <sup>50</sup> L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1.
- <sup>51</sup> L. Weber, I. Domke, J. Kahlert, H.-G. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3419.
- <sup>52</sup> N. Weis, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 7.
- <sup>53</sup> K. Hanke, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **2009**.
- <sup>54</sup> D. M. Khramov, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Organic Letters*, **2006**, *8(9)*, 1831.
- <sup>55</sup> a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046; b) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- <sup>56</sup> T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bott, C. J. Harlan, *Tetrahedron Let.* **2004**, *45*, 6851.
- <sup>57</sup> L. Weber, J. Halama, V. Werner, K. Hanke, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, A.-L. Raza, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *34*, 5416.
- <sup>58</sup> Z. M. Wang, *Macromolecules*, **2005**, *22*, 8966; b) H. C. Brown, *Journal of Organic Chemistry*, **1986**, *4*, 427; c) H. C. Brown, *Tetrahedron Letters*, **1985**, *36*, 4311.
- <sup>59</sup> P. Chen, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20142.
- <sup>60</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- <sup>61</sup> a) Z. Seferoglu, T. Hoেকেlek, E. Sahin, N. Ertan, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2006**, *E62(6)*, o2108; b) Z. Seferoglu, T. Hoেকেlek, E. Sahin, N. Ertan, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2007**, *E63(1)*, o148; c) T. Hoেকেlek, Z. Seferoglu, E. Sahin, N. Ertan, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **2007**, *E63(4)*, o1963.
- <sup>62</sup> D. F. Shriver, M. E. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley Interscience, New York **1986**.
- <sup>63</sup> Autorenkollektiv, *Organikum* 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**.
- <sup>64</sup> P. Lulinski, A. Kryska, M. Sosnowski, L. Skulski, *Synthesis* **2009**, *6*, 941.
- <sup>65</sup> M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *206*, 205.
- <sup>66</sup> F. Ek, L. G. Wistrand, T. Frejd, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5, 1911.
- <sup>67</sup> a) C. Dai, Z. Yuan, J. C. Collings, T. M. Fasina, R. L. Thomas, K. P. Roscoe, L. M. Stimson, D. S. Yufit, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 32, 184 (SME); b) B. K. Blackburn, A. Lee, M. Baier, B. Kohl, A. G. Olivere, R. Matamaros, K. D. Robarge, R. S. McDowell, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 717 (CN); c) A.

## 7. Literatur

---

- Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 11, 1841 (OMe, NMe); d) A. M. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morrall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003**, *22*, 1402 (NMe).
- <sup>68</sup> a) U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, D. I. Yoon *Tetrahedron* **1991**, *47*, 909; b) C. H. Raeder, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 25.
- <sup>69</sup> A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents* Academic Press London, **1988**, p. 428.
- <sup>70</sup> W. Steinkopf, J. Roch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1930**, *482*, 251.
- <sup>71</sup> K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1539.
- <sup>72</sup> M. A. Keegstra, L. Brandsma, *Synthesis* **1988**, *11*, 890.
- <sup>73</sup> E. C.-H. Kwok, M.-Y. Chan, K. M.-C. Wong, W. H. Lam, V. W.-W. Yam *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12244.
- <sup>74</sup> T. Makino, R. Yamasaki, S. Saito, *Synthesis* **2008**, *6*, 859.
- <sup>75</sup> Z. An, S. A. Odom, R. F. Kelley, C. Huang, X. Zhang, S. Barlow, L. A. Padilha, J. Fu, S. Webster, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19947.
- <sup>76</sup> D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853.
- <sup>77</sup> J. M. Kliegmann, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555.
- <sup>78</sup> J. Schulze, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2744.
- <sup>79</sup> W. R. Boon, *J. Chem. Soc.* **1947**, 307.
- <sup>80</sup> I. Domke, *Dissertation*, Universität Bielefeld, **2006**.
- <sup>81</sup> J. Bergman, L. Venemalm, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2495.
- <sup>82</sup> Kristallographische Daten sind unter der angegebenen CCDC-Nummer verfügbar auf: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)
- <sup>83</sup> a) H.-F. Chen, S.-J. Yang, Z.-H. Tsai, W.-Y. Hung, T.-C. Wanga, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8112; b) H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 2423.
- <sup>84</sup> S. Yamaguchi, *IME Boron XIV, International Conference on Boron Chemistry*, **2011**, Niagara Falls, Ontario, Kanada.
- <sup>85</sup> a) E. Sakuda, A. Funahashi and N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10670; b) Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805.

Table 1. Crystal data and structure refinement for eick01.

Identification code	eick01
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C32 H26 B2 Br2 N4, 2 C6 H6
Formula weight	804.22
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 12.8327(2) Å    alpha = 90 deg. b = 5.35020(10) Å    beta = 99.6528(8) deg. c = 27.5244(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1863.00(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.434 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.214 mm <sup>-1</sup>
F(000)	820
Crystal size, colour and habit	0.26 x 0.14 x 0.10 mm <sup>3</sup> , Colourless column
Theta range for data collection	2.98 to 27.50 deg.
Index ranges	-16<=h<=16, -6<=k<=6, -35<=l<=35
Reflections collected / unique	42904 / 4254 [R(int) = 0.048]
Completeness to theta = 27.50	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8090 and 0.5968
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4254 / 0 / 236
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0588 [3703]
R indices (all data)	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0615
Largest diff. peak and hole	0.324 and -0.418 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for eick01. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	919(1)	5457(1)	4307(1)	22(1)
N(1)	2887(1)	3814(3)	4956(1)	17(1)
N(2)	3212(1)	6660(3)	4370(1)	18(1)
B(1)	2410(1)	5305(4)	4553(1)	19(1)
C(1)	3996(1)	4228(3)	5017(1)	17(1)
C(2)	4195(1)	6000(3)	4665(1)	17(1)
C(3)	5208(1)	6945(3)	4651(1)	18(1)
C(4)	5420(1)	9240(3)	4361(1)	20(1)
C(5)	2364(1)	2829(3)	5338(1)	19(1)
C(6)	2518(1)	3969(4)	5799(1)	23(1)
C(7)	1992(1)	3037(4)	6163(1)	29(1)
C(8)	1322(1)	1007(4)	6088(1)	32(1)
C(9)	1163(1)	-98(4)	5606(1)	30(1)
C(10)	1684(1)	811(3)	5239(1)	23(1)
C(11)	3113(1)	7977(3)	3911(1)	18(1)
C(12)	2440(1)	10025(3)	3828(1)	22(1)
C(13)	2351(1)	11336(4)	3387(1)	26(1)
C(14)	2942(1)	10623(4)	3032(1)	28(1)
C(15)	3604(1)	8564(4)	3114(1)	25(1)
C(16)	3680(1)	7211(3)	3549(1)	22(1)
C(17)	1435(2)	3517(4)	8003(1)	36(1)
C(18)	700(2)	1641(4)	7903(1)	32(1)
C(19)	4(2)	1612(4)	7460(1)	35(1)
C(20)	49(2)	3474(4)	7117(1)	43(1)
C(21)	794(2)	5342(4)	7216(1)	50(1)
C(22)	1494(2)	5365(4)	7660(1)	46(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick01.

Br(1)-B(1)	1.9216(17)
N(1)-B(1)	1.419(2)
N(1)-C(1)	1.4219(19)
N(1)-C(5)	1.4396(19)
N(2)-B(1)	1.419(2)
N(2)-C(2)	1.4256(19)
N(2)-C(11)	1.433(2)
C(1)-C(3)#1	1.400(2)
C(1)-C(2)	1.410(2)
C(2)-C(3)	1.401(2)
C(3)-C(1)#1	1.400(2)
C(3)-C(4)	1.514(2)
C(5)-C(10)	1.386(2)
C(5)-C(6)	1.390(2)
C(6)-C(7)	1.391(2)
C(7)-C(8)	1.383(3)
C(8)-C(9)	1.385(3)
C(9)-C(10)	1.390(2)
C(11)-C(12)	1.390(2)
C(11)-C(16)	1.392(2)
C(12)-C(13)	1.389(2)
C(13)-C(14)	1.389(3)
C(14)-C(15)	1.386(3)
C(15)-C(16)	1.387(2)
C(17)-C(18)	1.374(3)
C(17)-C(22)	1.376(3)
C(18)-C(19)	1.386(3)
C(19)-C(20)	1.380(3)
C(20)-C(21)	1.378(4)
C(21)-C(22)	1.391(4)
B(1)-N(1)-C(1)	107.28(13)
B(1)-N(1)-C(5)	125.72(13)
C(1)-N(1)-C(5)	123.43(12)
B(1)-N(2)-C(2)	107.20(13)
B(1)-N(2)-C(11)	127.01(13)
C(2)-N(2)-C(11)	124.32(12)
N(1)-B(1)-N(2)	108.77(13)
N(1)-B(1)-Br(1)	124.94(12)
N(2)-B(1)-Br(1)	126.29(13)
C(3)#1-C(1)-C(2)	123.63(14)
C(3)#1-C(1)-N(1)	127.88(14)
C(2)-C(1)-N(1)	108.43(13)
C(3)-C(2)-C(1)	122.54(14)
C(3)-C(2)-N(2)	129.09(14)
C(1)-C(2)-N(2)	108.29(13)
C(1)#1-C(3)-C(2)	113.50(14)
C(1)#1-C(3)-C(4)	122.11(14)
C(2)-C(3)-C(4)	123.86(14)
C(10)-C(5)-C(6)	120.67(15)
C(10)-C(5)-N(1)	119.79(14)
C(6)-C(5)-N(1)	119.51(15)
C(5)-C(6)-C(7)	119.16(17)
C(8)-C(7)-C(6)	120.48(17)
C(7)-C(8)-C(9)	119.95(16)
C(8)-C(9)-C(10)	120.25(18)
C(5)-C(10)-C(9)	119.49(17)
C(12)-C(11)-C(9)	119.97(15)
C(12)-C(11)-N(2)	119.59(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.44(15)
C(13)-C(12)-N(2)	119.96(15)
C(14)-C(13)-C(12)	120.17(17)
C(15)-C(14)-C(13)	119.65(16)
C(14)-C(15)-C(16)	120.58(16)
C(15)-C(16)-C(11)	119.62(16)

C(18)-C(17)-C(22)  
 120.2(2)  
 C(17)-C(18)-C(19)  
 120.23(19)  
 C(20)-C(19)-C(18)  
 119.9(2)  
 C(21)-C(20)-C(19)  
 119.7(2)  
 C(20)-C(21)-C(22)  
 120.3(2)  
 C(17)-C(22)-C(21)  
 119.6(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1, -y+1, -z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for eick01. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \text{ h}^2 \text{ a}^* \text{ a}^* \text{ U}_{11} + \dots + 2 \text{ h k a}^* \text{ b}^* \text{ U}_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	14(1)	25(1)	26(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	13(1)	20(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
N(2)	15(1)	19(1)	19(1)	2(1)	2(1)	1(1)
B(1)	15(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	15(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	17(1)	19(1)	17(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(3)	17(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(4)	16(1)	20(1)	22(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	14(1)	21(1)	22(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(6)	20(1)	27(1)	23(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(7)	26(1)	41(1)	23(1)	2(1)	8(1)	9(1)
C(8)	21(1)	43(1)	34(1)	19(1)	14(1)	10(1)
C(9)	18(1)	28(1)	43(1)	12(1)	7(1)	-1(1)
C(10)	19(1)	28(1)	28(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
C(11)	17(1)	18(1)	17(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(12)	19(1)	23(1)	23(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(13)	23(1)	23(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
C(14)	27(1)	32(1)	22(1)	8(1)	0(1)	-6(1)
C(15)	25(1)	33(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	-4(1)
C(16)	21(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(17)	30(1)	38(1)	39(1)	-8(1)	7(1)	-2(1)
C(18)	31(1)	32(1)	34(1)	4(1)	7(1)	1(1)
C(19)	32(1)	35(1)	39(1)	-5(1)	5(1)	0(1)
C(20)	58(1)	44(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	21(1)
C(21)	90(2)	28(1)	43(1)	9(1)	40(1)	15(1)
C(22)	57(1)	32(1)	57(1)	-10(1)	29(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for eick01.

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	6019	10164	4544	29
H(4B)	4792	10313	4310	29
H(4C)	5585	8729	4040	29
H(6)	2977	5366	5864	28
H(7)	2094	3802	6479	35
H(8)	971	370	6319	38
H(9)	697	-1481	5541	35
H(10)	1574	54	4922	28
H(12)	2041	10527	4072	26
H(13)	1886	12725	3329	31
H(14)	2893	11541	2733	33
H(15)	4009	8076	2871	30
H(16)	4117	5770	3598	26
H(17)	1905	3539	8309	43
H(18)	668	358	8139	39
H(19)	-505	313	7392	42
H(20)	-431	3467	6814	51
H(21)	830	6619	6980	60
H(22)	2009	6649	7728	55

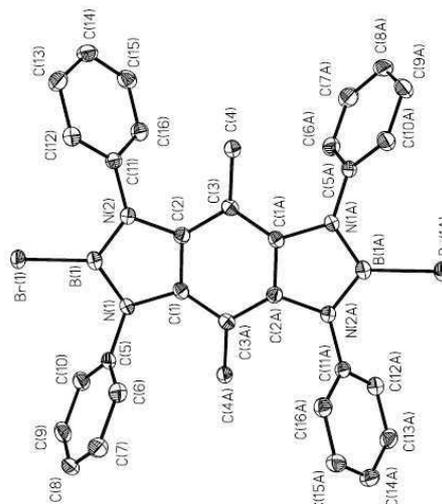


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick08.

Identification code	eick08
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C17 H18 B N3
Formula weight	275.15
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 9.4667(2) Å    alpha = 90 deg. b = 9.6948(2) Å    beta = 102.5875(15) deg. c = 17.0069(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1523.34(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.200 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.071 mm <sup>-1</sup>
F(000)	584
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.24 x 0.14 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.92 to 30.00 deg.
Index ranges	0<=h<=13, 0<=k<=13, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	34411 / 4431 [R(int) = 0.054]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9901 and 0.9789
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4431 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1106 [3272]
R indices (all data)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1205
Largest diff. peak and hole	0.217 and -0.226 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for eick08. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3848(1)	2104(1)	4544(1)	22(1)
N(2)	5112(1)	2655(1)	5817(1)	23(1)
N(3)	10596(1)	4832(1)	3089(1)	47(1)
B(1)	5231(1)	2567(1)	4992(1)	23(1)
C(1)	2932(1)	1928(1)	5078(1)	23(1)
C(2)	3715(1)	2251(1)	5861(1)	24(1)
C(3)	3068(1)	2138(1)	6515(1)	29(1)
C(4)	1622(1)	1752(1)	6377(1)	33(1)
C(5)	835(1)	1479(1)	5601(1)	31(1)
C(6)	1488(1)	1551(1)	4944(1)	27(1)
C(7)	3333(1)	1898(1)	3679(1)	24(1)
C(8)	3187(1)	385(1)	3441(1)	30(1)
C(9)	6168(1)	3094(1)	6533(1)	26(1)
C(10)	5848(1)	4518(1)	6824(1)	29(1)
C(11)	6543(1)	2981(1)	4622(1)	23(1)
C(12)	7030(1)	2145(1)	4058(1)	27(1)
C(13)	8090(1)	2588(1)	3672(1)	29(1)
C(14)	8695(1)	3899(1)	3842(1)	26(1)
C(15)	8260(1)	4738(1)	4414(1)	25(1)
C(16)	7205(1)	4273(1)	4797(1)	24(1)
C(17)	9761(1)	4409(1)	3424(1)	33(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick08.

N(1)-C(1)	1.3959(13)
N(1)-B(1)	1.4361(15)
N(1)-C(7)	1.4592(12)
N(2)-C(2)	1.3969(14)
N(2)-B(1)	1.4335(14)
N(2)-C(9)	1.4606(13)
N(3)-C(17)	1.1462(16)
B(1)-C(11)	1.5625(17)
C(1)-C(6)	1.3852(16)
C(1)-C(2)	1.4103(14)
C(2)-C(3)	1.3865(15)
C(3)-C(4)	1.3887(18)
C(4)-C(5)	1.3929(17)
C(5)-C(6)	1.3917(16)
C(7)-C(8)	1.5199(15)
C(9)-C(10)	1.5198(15)
C(11)-C(16)	1.4024(15)
C(11)-C(12)	1.4077(15)
C(12)-C(13)	1.3823(16)
C(13)-C(14)	1.3977(16)
C(14)-C(15)	1.3978(15)
C(14)-C(17)	1.4416(17)
C(15)-C(16)	1.3820(15)
C(1)-N(1)-B(1)	108.43(8)
C(1)-N(1)-C(7)	121.41(9)
B(1)-N(1)-C(7)	130.06(9)
C(2)-N(2)-B(1)	108.22(9)
C(2)-N(2)-C(9)	121.41(9)
B(1)-N(2)-C(9)	130.36(10)
N(2)-B(1)-N(1)	106.33(10)
N(2)-B(1)-C(11)	128.13(10)
N(1)-B(1)-C(11)	125.41(9)
C(6)-C(1)-N(1)	130.96(9)
C(6)-C(1)-C(2)	120.71(10)
N(1)-C(1)-C(2)	108.31(9)
C(3)-C(2)-N(2)	130.85(10)
C(3)-C(2)-C(1)	120.45(10)
N(2)-C(2)-C(1)	108.70(9)
C(2)-C(3)-C(4)	118.51(10)
C(3)-C(4)-C(5)	121.02(11)
C(6)-C(5)-C(4)	120.78(11)
C(1)-C(6)-C(5)	118.45(10)
N(1)-C(7)-C(8)	113.05(8)
N(2)-C(9)-C(10)	112.80(9)
C(16)-C(11)-C(12)	117.50(10)
C(16)-C(11)-B(1)	120.09(9)
C(12)-C(11)-B(1)	122.21(10)
C(13)-C(12)-C(11)	121.55(10)
C(12)-C(13)-C(14)	119.51(10)
C(15)-C(14)-C(13)	120.19(10)
C(15)-C(14)-C(17)	119.16(10)
C(13)-C(14)-C(17)	120.65(10)
C(16)-C(15)-C(14)	119.43(10)
C(15)-C(16)-C(11)	121.77(10)
N(3)-C(17)-C(14)	178.99(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for eick08. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 πi<sup>2</sup> [ h<sup>2</sup> a<sup>2</sup> U11 + ... + 2 h k a<sup>2</sup> b<sup>2</sup> U12 ]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	29(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
N(2)	29(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(3)	38(1)	62(1)	46(1)	-15(1)	19(1)	-7(1)
B(1)	31(1)	15(1)	20(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(1)	31(1)	16(1)	20(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	32(1)	17(1)	20(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(3)	44(1)	25(1)	19(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
C(4)	46(1)	28(1)	28(1)	2(1)	14(1)	-8(1)
C(5)	35(1)	25(1)	35(1)	1(1)	9(1)	-8(1)
C(6)	33(1)	21(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
C(7)	31(1)	22(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(8)	40(1)	24(1)	25(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
C(9)	34(1)	21(1)	18(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(10)	36(1)	23(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	26(1)	22(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(12)	28(1)	25(1)	26(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)
C(13)	26(1)	34(1)	26(1)	-8(1)	2(1)	5(1)
C(14)	22(1)	32(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	3(1)
C(15)	25(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(16)	27(1)	23(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
C(17)	27(1)	42(1)	30(1)	-9(1)	5(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^{-4}$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for eick08.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	3602	2320	7045	35
H (4)	1163	1673	6819	40
H (5)	-160	1241	5518	38
H (6)	956	1346	4416	32
H (7A)	4014	2348	3392	29
H (7B)	2379	2352	3503	29
H (8A)	4133	-65	3597	46
H (8B)	2831	310	2856	46
H (8C)	2502	-64	3715	46
H (9A)	7144	3098	6410	31
H (9B)	6177	2418	6370	31
H (10A)	5876	5198	6401	43
H (10B)	6575	4755	7309	43
H (10C)	4885	4520	6949	43
H (12)	6620	1254	3941	33
H (13)	8404	2007	3294	35
H (15)	8687	5620	4539	30
H (16)	6920	4843	5190	29

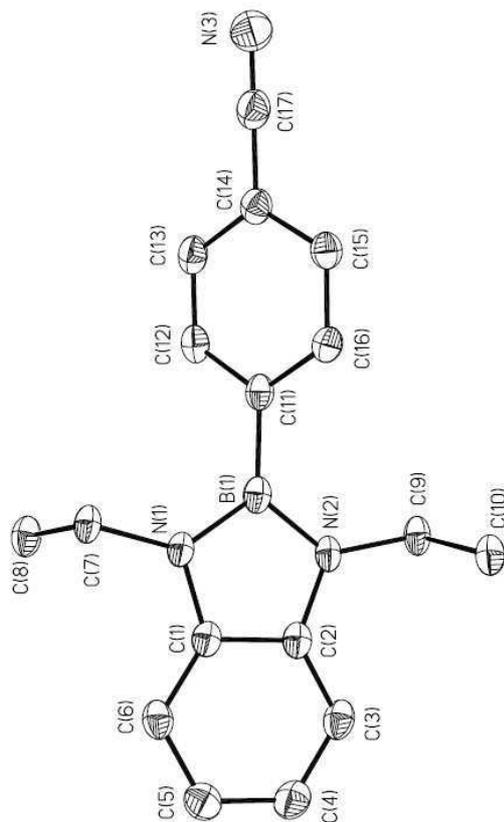


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick12.

Identification code	eick12
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> B N <sub>4</sub>
Formula weight	400.28
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 10.1292(5) Å    alpha = 90 deg. b = 18.4489(6) Å    beta = 99.075(2) deg. c = 11.3681(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2097.80(15) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.267 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.076 mm <sup>-1</sup>
F(000)	840
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.17 x 0.08 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.93 to 27.48 deg.
Index ranges	0<=h<=13, 0<=k<=23, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	15872 / 4582 [R(int) = 0.042]
Completeness to theta = 27.48	95.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9940 and 0.9776
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4582 / 0 / 282
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0952 [3578]
R indices (all data)	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1050
Largest diff. peak and hole	0.228 and -0.209 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for eick12. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4325(1)	3551(1)	3839(1)	20(1)
N(2)	3082(1)	4600(1)	3671(1)	21(1)
N(3)	7112(1)	3691(1)	-898(1)	28(1)
N(4)	11377(1)	7614(1)	-4531(1)	32(1)
B(1)	4189(2)	4246(1)	3268(1)	20(1)
C(1)	3345(1)	3497(1)	4575(1)	20(1)
C(2)	2586(1)	4138(1)	4468(1)	20(1)
C(3)	1530(1)	4228(1)	5097(1)	23(1)
C(4)	1250(1)	3666(1)	5840(1)	25(1)
C(5)	2015(1)	3038(1)	5956(1)	25(1)
C(6)	3079(1)	2943(1)	5327(1)	22(1)
C(7)	5322(1)	2980(1)	3812(1)	23(1)
C(8)	4789(1)	2313(1)	3106(1)	27(1)
C(9)	2426(1)	5288(1)	3309(1)	23(1)
C(10)	2745(2)	5887(1)	4229(1)	31(1)
C(11)	5114(1)	4573(1)	2423(1)	20(1)
C(12)	5521(1)	4171(1)	1495(1)	20(1)
C(13)	6361(1)	4471(1)	769(1)	20(1)
C(14)	6819(1)	5193(1)	928(1)	20(1)
C(15)	6413(1)	5594(1)	1847(1)	23(1)
C(16)	5590(1)	5286(1)	2576(1)	23(1)
C(17)	6774(1)	4037(1)	-160(1)	22(1)
C(18)	7648(1)	5513(1)	159(1)	21(1)
C(19)	8316(1)	6188(1)	-489(1)	21(1)
C(20)	9011(1)	6188(1)	-1305(1)	21(1)
C(21)	10113(1)	5883(1)	-1724(1)	24(1)
C(22)	10735(1)	6251(1)	-2547(1)	24(1)
C(23)	10252(1)	6929(1)	-2955(1)	22(1)
C(24)	9163(1)	7243(1)	-2534(1)	23(1)
C(25)	8551(1)	6874(1)	-1707(1)	22(1)
C(26)	10875(1)	7312(1)	-3835(1)	25(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick12.

N(1)-C(1)	1.3994(16)
N(1)-B(1)	1.4331(19)
N(1)-C(7)	1.4635(17)
N(2)-C(2)	1.3944(16)
N(2)-B(1)	1.4341(18)
N(2)-C(9)	1.4608(17)
N(3)-C(17)	1.1483(17)
N(4)-C(26)	1.1496(18)
B(1)-C(11)	1.5649(19)
C(1)-C(6)	1.3870(18)
C(1)-C(2)	1.4044(19)
C(2)-C(3)	1.3875(18)
C(3)-C(4)	1.3946(19)
C(4)-C(5)	1.389(2)
C(5)-C(6)	1.3947(19)
C(7)-C(8)	1.5199(19)
C(9)-C(10)	1.5215(19)
C(11)-C(16)	1.4017(19)
C(11)-C(12)	1.4034(18)
C(12)-C(13)	1.3901(18)
C(13)-C(14)	1.4129(19)
C(13)-C(17)	1.4384(18)
C(14)-C(15)	1.4317(18)
C(15)-C(16)	1.3873(19)
C(18)-C(19)	1.2014(19)
C(19)-C(20)	1.4381(18)
C(20)-C(21)	1.3987(19)
C(20)-C(25)	1.3993(19)
C(21)-C(22)	1.3856(19)
C(22)-C(23)	1.386(2)
C(23)-C(24)	1.3864(19)
C(23)-C(26)	1.4477(18)
C(24)-C(25)	1.3840(19)
C(1)-N(1)-B(1)	107.92(11)
C(1)-N(1)-C(7)	121.25(11)
B(1)-N(1)-C(7)	130.67(11)
C(2)-N(2)-B(1)	107.96(11)
C(2)-N(2)-C(9)	121.30(11)
B(1)-N(2)-C(9)	130.55(11)
N(1)-B(1)-N(2)	106.70(11)
N(1)-B(1)-C(11)	126.78(12)
N(2)-B(1)-C(11)	126.44(12)
C(6)-C(1)-N(1)	130.28(12)
C(6)-C(1)-C(2)	121.15(12)
N(1)-C(1)-C(2)	108.57(11)
C(3)-C(2)-N(2)	130.33(12)
C(3)-C(2)-C(1)	120.83(12)
N(2)-C(2)-C(1)	108.84(11)
C(2)-C(3)-C(4)	118.00(13)
C(5)-C(4)-C(3)	120.98(12)
C(4)-C(5)-C(6)	121.37(13)
C(1)-C(6)-C(5)	117.66(13)
N(1)-C(7)-C(8)	113.88(11)
N(2)-C(9)-C(10)	113.55(11)
C(16)-C(11)-C(12)	116.91(12)
C(16)-C(11)-B(1)	120.88(12)
C(12)-C(11)-B(1)	122.20(12)
C(13)-C(12)-C(11)	121.08(12)
C(12)-C(13)-C(14)	121.22(12)
C(12)-C(13)-C(17)	119.43(12)
C(14)-C(13)-C(17)	119.36(11)
C(15)-C(14)-C(13)	117.83(12)
C(15)-C(14)-C(18)	120.64(12)

C(13)-C(14)-C(18)	121.52(12)
C(16)-C(15)-C(14)	120.41(12)
C(15)-C(16)-C(11)	122.55(12)
N(3)-C(17)-C(13)	179.52(16)
C(19)-C(18)-C(14)	177.58(14)
C(18)-C(19)-C(20)	174.95(14)
C(21)-C(20)-C(19)	119.69(12)
C(21)-C(20)-C(18)	121.28(12)
C(25)-C(20)-C(19)	119.01(12)
C(22)-C(21)-C(20)	120.31(12)
C(21)-C(22)-C(23)	119.42(12)
C(22)-C(23)-C(24)	120.78(12)
C(22)-C(23)-C(26)	119.93(12)
C(24)-C(23)-C(26)	119.29(12)
C(25)-C(24)-C(23)	119.44(12)
C(24)-C(25)-C(20)	120.34(12)
N(4)-C(26)-C(23)	179.59(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick12. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	19(1)	22(1)	21(1)	0(1)	6(1)	0(1)
N(2)	21(1)	21(1)	20(1)	1(1)	4(1)	0(1)
N(3)	35(1)	23(1)	29(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
B(1)	34(1)	31(1)	32(1)	4(1)	11(1)	-3(1)
C(1)	20(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	20(1)	22(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(3)	22(1)	26(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	23(1)	32(1)	23(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(5)	27(1)	28(1)	21(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	22(1)	21(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(7)	22(1)	23(1)	25(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(8)	28(1)	25(1)	30(1)	1(1)	12(1)	2(1)
C(9)	23(1)	22(1)	25(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C(10)	31(1)	26(1)	35(1)	-5(1)	6(1)	2(1)
C(11)	18(1)	22(1)	20(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(12)	20(1)	20(1)	21(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	19(1)	21(1)	19(1)	2(1)	3(1)	3(1)
C(14)	17(1)	21(1)	22(1)	4(1)	2(1)	1(1)
C(15)	23(1)	20(1)	25(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(16)	23(1)	24(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(17)	23(1)	20(1)	24(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
C(18)	21(1)	20(1)	23(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(19)	20(1)	21(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(20)	19(1)	24(1)	20(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
C(21)	22(1)	23(1)	25(1)	4(1)	3(1)	2(1)
C(22)	19(1)	23(1)	25(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(23)	21(1)	29(1)	25(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(24)	24(1)	20(1)	24(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(25)	20(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(26)	24(1)	24(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick12.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1013	4660	5024	28
H(4)	525	3713	6272	30
H(5)	1810	2665	6475	30
H(6)	3602	2513	5411	26
H(7A)	5670	2831	4640	27
H(7B)	6080	3179	3461	27
H(8A)	4003	2129	3413	40
H(8B)	5483	1938	3184	40
H(8C)	4539	2443	2264	40
H(9A)	1446	5210	3157	28
H(9B)	2702	5446	2552	28
H(10A)	2474	5735	4981	46
H(10B)	2259	6328	3941	46
H(10C)	3708	5984	4356	46
H(12)	5218	3686	1361	24
H(15)	6702	6082	1974	27
H(16)	5338	5569	3203	28
H(21)	10436	5421	-1442	28
H(22)	11482	6043	-2832	29
H(24)	8844	7706	-2812	28
H(25)	7814	7086	-1412	27

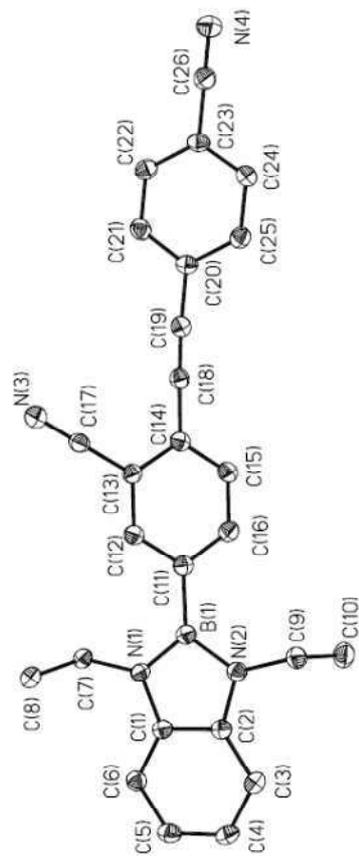


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick14.

Identification code	eick14
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C37 H42 B2 Br6 Cl2 N2
Formula weight	1086.71
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 13.8103(2) Å alpha = 90 deg. b = 11.39990(10) Å beta = 92.3790(7) deg. c = 26.6226(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	4187.74(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.724 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.909 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2128
Crystal size, colour and habit	0.20 x 0.18 x 0.17 mm <sup>3</sup> , red fragment
Theta range for data collection	2.91 to 27.47 deg.
Index ranges	-17<h<=17, -14<k<=14, -34<l<=34
Reflections collected / unique	81751 / 9570 [R(int) = 0.064]
Completeness to theta = 27.47	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.4333 and 0.3845
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9570 / 0 / 450
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0670 [7771]
R indices (all data)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0712
Largest diff. peak and hole	0.956 and -0.603 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for eick14. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7567(1)	4076(1)	2309(1)	22(1)
Br(2)	7347(1)	2365(1)	3264(1)	22(1)
Br(3)	8875(1)	-243(1)	5471(1)	27(1)
Br(4)	6539(1)	287(1)	5302(1)	27(1)
Br(5)	7376(1)	-826(1)	6371(1)	29(1)
Br(6)	7333(1)	-2444(1)	5338(1)	22(1)
N(1)	8167(1)	4805(2)	3346(1)	15(1)
N(2)	6433(1)	4767(2)	3179(1)	14(1)
B(1)	7373(2)	4018(2)	3048(1)	17(1)
B(2)	7535(2)	-813(3)	5621(1)	20(1)
C(1)	7766(2)	5755(2)	3500(1)	16(1)
C(2)	6703(2)	5731(2)	3397(1)	16(1)
C(3)	6289(2)	6785(2)	3597(1)	16(1)
C(4)	7101(2)	7417(2)	3803(1)	16(1)
C(5)	8007(2)	6833(2)	3762(1)	17(1)
C(6)	5368(2)	7236(2)	3627(1)	20(1)
C(7)	5269(2)	8342(2)	3859(1)	23(1)
C(8)	6057(2)	8963(2)	4051(1)	22(1)
C(9)	7010(2)	8516(2)	4027(1)	19(1)
C(10)	7889(2)	9034(2)	4219(1)	23(1)
C(11)	8757(2)	8464(2)	4187(1)	23(1)
C(12)	8842(2)	7352(2)	3962(1)	21(1)
C(13)	9191(2)	4560(2)	3470(1)	15(1)
C(14)	9895(2)	4986(2)	3158(1)	17(1)
C(15)	10859(2)	4753(2)	3302(1)	20(1)
C(16)	11099(2)	4133(2)	3736(1)	24(1)
C(17)	10382(2)	3745(2)	4044(1)	23(1)
C(18)	9402(2)	3960(2)	3926(1)	19(1)
C(19)	9671(2)	5706(2)	2683(1)	19(1)
C(20)	10080(2)	6947(2)	2738(1)	26(1)
C(21)	10067(2)	5110(3)	2218(1)	29(1)
C(22)	8641(2)	3628(2)	4297(1)	22(1)
C(23)	8673(2)	4475(3)	4747(1)	32(1)
C(24)	8748(2)	2361(2)	4483(1)	30(1)
C(25)	5403(2)	4487(2)	3104(1)	15(1)
C(26)	4976(2)	3856(2)	3490(1)	17(1)
C(27)	4000(2)	3591(2)	3421(1)	20(1)
C(28)	3476(2)	3941(2)	2989(1)	20(1)
C(29)	3910(2)	4609(2)	2629(1)	19(1)
C(30)	4892(2)	4910(2)	2678(1)	16(1)
C(31)	5509(2)	3535(2)	3986(1)	20(1)
C(32)	5185(2)	4325(2)	4411(1)	27(1)
C(33)	5377(2)	2245(2)	4125(1)	25(1)
C(34)	5327(2)	5700(2)	2281(1)	18(1)
C(35)	4821(2)	6889(2)	2256(1)	25(1)
C(36)	5272(2)	5110(2)	1761(1)	24(1)
C(1)	3029(1)	6404(1)	4146(1)	51(1)
C(2)	2813(1)	7475(1)	3156(1)	41(1)
C(37)	2351(2)	7409(3)	3768(1)	47(1)

## 9. Anhang

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick14.

<p>Br(1)-B(1) 1.998(3)            Br(2)-B(1) 1.970(3)            Br(3)-B(2) 2.018(3)            Br(4)-B(2) 2.021(3)            Br(5)-B(2) 2.018(3)            Br(6)-B(2) 2.022(3)            N(1)-C(1) 1.291(3)            N(1)-C(13) 1.465(3)            N(1)-B(1) 1.602(3)            N(2)-C(2) 1.292(3)            N(2)-B(1) 1.463(3)            N(2)-B(1) 1.603(3)            C(1)-C(5) 1.445(3)            C(1)-C(2) 1.482(3)            C(2)-C(3) 1.441(3)            C(3)-C(6) 1.378(3)            C(3)-C(4) 1.424(3)            C(4)-C(9) 1.395(3)            C(4)-C(5) 1.426(3)            C(5)-C(12) 1.384(3)            C(6)-C(7) 1.412(4)            C(7)-C(8) 1.379(4)            C(8)-C(9) 1.416(4)            C(9)-C(10) 1.426(4)            C(10)-C(11) 1.370(4)            C(11)-C(12) 1.408(4)            C(13)-C(14) 1.392(3)            C(13)-C(18) 1.415(3)            C(14)-C(15) 1.395(3)            C(14)-C(19) 1.527(3)            C(15)-C(16) 1.383(3)            C(16)-C(17) 1.385(4)            C(17)-C(18) 1.398(4)            C(18)-C(22) 1.520(3)            C(19)-C(20) 1.528(4)            C(19)-C(21) 1.534(4)            C(22)-C(24) 1.532(4)            C(22)-C(23) 1.536(4)            C(25)-C(30) 1.398(3)            C(25)-C(26) 1.404(3)            C(26)-C(27) 1.386(3)            C(26)-C(31) 1.529(3)            C(27)-C(28) 1.391(3)            C(28)-C(29) 1.380(3)            C(29)-C(30) 1.400(3)            C(30)-C(34) 1.530(3)            C(31)-C(32) 1.527(3)            C(31)-C(33) 1.530(4)            C(34)-C(35) 1.525(4)            C(34)-C(36) 1.539(3)            Cl(1)-C(37) 1.767(4)            Cl(2)-C(37) 1.778(4)</p>	<p>Br(3)-B(2)-Br(5) 109.65(13)            Br(3)-B(2)-Br(4) 109.35(13)            Br(5)-B(2)-Br(4) 108.69(14)            Br(3)-B(2)-Br(6) 109.61(14)            Br(4)-B(2)-Br(6) 110.06(14)            Br(5)-B(2)-Br(6) 109.46(13)            N(1)-C(1)-C(5) 140.6(2)            N(1)-C(1)-C(2) 111.2(2)            C(5)-C(1)-C(2) 108.1(2)            N(2)-C(2)-C(3) 139.8(2)            N(2)-C(2)-C(1) 111.4(2)            C(3)-C(2)-C(1) 108.8(2)            C(6)-C(3)-C(4) 120.2(2)            C(6)-C(3)-C(2) 135.6(2)            C(4)-C(3)-C(2) 104.2(2)            C(9)-C(4)-C(3) 122.4(2)            C(9)-C(4)-C(5) 123.2(2)            C(3)-C(4)-C(5) 114.4(2)            C(12)-C(5)-C(4) 119.3(2)            C(12)-C(5)-C(1) 136.2(2)            C(4)-C(5)-C(1) 104.4(2)            C(3)-C(6)-C(7) 117.7(2)            C(8)-C(7)-C(6) 122.2(2)            C(7)-C(8)-C(9) 121.3(2)            C(4)-C(9)-C(8) 116.3(2)            C(4)-C(9)-C(10) 115.8(2)            C(8)-C(9)-C(10) 127.9(2)            C(11)-C(10)-C(9) 121.0(2)            C(10)-C(11)-C(12) 122.9(2)            C(5)-C(12)-C(11) 117.8(2)            C(14)-C(13)-C(18) 123.8(2)            C(18)-C(13)-N(1) 119.4(2)            C(18)-C(13)-N(1) 116.6(2)            C(13)-C(14)-C(15) 116.9(2)            C(13)-C(14)-C(19) 123.9(2)            C(15)-C(14)-C(19) 119.2(2)            C(16)-C(15)-C(14) 121.4(2)            C(15)-C(16)-C(17) 120.3(2)            C(16)-C(17)-C(18) 121.4(2)            C(17)-C(18)-C(13) 116.1(2)            C(17)-C(18)-C(22) 120.0(2)            C(13)-C(18)-C(22) 123.7(2)            C(14)-C(19)-C(20) 110.9(2)            C(14)-C(19)-C(21) 111.3(2)            C(20)-C(19)-C(21) 110.1(2)            C(18)-C(22)-C(24) 112.6(2)            C(18)-C(22)-C(23) 110.5(2)            C(24)-C(22)-C(23) 110.0(2)            C(30)-C(25)-C(26) 123.9(2)            C(30)-C(25)-N(2) 119.4(2)            C(26)-C(25)-N(2) 116.7(2)            C(27)-C(26)-C(25) 116.7(2)            C(27)-C(26)-C(31) 119.6(2)            C(25)-C(26)-C(31) 123.5(2)            C(26)-C(27)-C(28) 121.2(2)            C(29)-C(28)-C(27) 120.4(2)            C(28)-C(29)-C(30) 121.2(2)            C(25)-C(30)-C(29) 116.5(2)            C(25)-C(30)-C(34) 124.3(2)            C(29)-C(30)-C(34) 119.2(2)            C(32)-C(31)-C(26) 110.6(2)            C(32)-C(31)-C(33) 110.3(2)            C(26)-C(31)-C(33) 111.2(2)            C(35)-C(34)-C(30) 112.2(2)            C(35)-C(34)-C(36) 110.0(2)            C(30)-C(34)-C(36) 111.0(2)            Cl(1)-C(37)-Cl(2) 109.35(19)</p>	<p>Br(1)-B(1) 1.998(3)            Br(2)-B(1) 1.970(3)            Br(3)-B(2) 2.018(3)            Br(4)-B(2) 2.021(3)            Br(5)-B(2) 2.018(3)            Br(6)-B(2) 2.022(3)            N(1)-C(1) 1.291(3)            N(1)-C(13) 1.465(3)            N(1)-B(1) 1.602(3)            N(2)-C(2) 1.292(3)            N(2)-B(1) 1.463(3)            N(2)-B(1) 1.603(3)            C(1)-C(5) 1.445(3)            C(1)-C(2) 1.482(3)            C(2)-C(3) 1.441(3)            C(3)-C(6) 1.378(3)            C(3)-C(4) 1.424(3)            C(4)-C(9) 1.395(3)            C(4)-C(5) 1.426(3)            C(5)-C(12) 1.384(3)            C(6)-C(7) 1.412(4)            C(7)-C(8) 1.379(4)            C(8)-C(9) 1.416(4)            C(9)-C(10) 1.426(4)            C(10)-C(11) 1.370(4)            C(11)-C(12) 1.408(4)            C(13)-C(14) 1.392(3)            C(13)-C(18) 1.415(3)            C(14)-C(15) 1.395(3)            C(14)-C(19) 1.527(3)            C(15)-C(16) 1.383(3)            C(16)-C(17) 1.385(4)            C(17)-C(18) 1.398(4)            C(18)-C(22) 1.520(3)            C(19)-C(20) 1.528(4)            C(19)-C(21) 1.534(4)            C(22)-C(24) 1.532(4)            C(22)-C(23) 1.536(4)            C(25)-C(30) 1.398(3)            C(25)-C(26) 1.404(3)            C(26)-C(27) 1.386(3)            C(26)-C(31) 1.529(3)            C(27)-C(28) 1.391(3)            C(28)-C(29) 1.380(3)            C(29)-C(30) 1.400(3)            C(30)-C(34) 1.530(3)            C(31)-C(32) 1.527(3)            C(31)-C(33) 1.530(4)            C(34)-C(35) 1.525(4)            C(34)-C(36) 1.539(3)            Cl(1)-C(37) 1.767(4)            Cl(2)-C(37) 1.778(4)</p>
--	--	--

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eickl4. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	22(1)	25(1)	18(1)	-6(1)	2(1)	0(1)
Br(2)	22(1)	14(1)	29(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
Br(3)	22(1)	36(1)	23(1)	0(1)	0(1)	-9(1)
Br(4)	30(1)	22(1)	30(1)	-3(1)	-1(1)	10(1)
Br(5)	31(1)	38(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-9(1)
Br(6)	25(1)	22(1)	21(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	15(1)	15(1)	15(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(2)	17(1)	13(1)	13(1)	0(1)	0(1)	0(1)
B(1)	17(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
B(2)	21(2)	23(2)	17(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(1)	16(1)	18(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	17(1)	16(1)	13(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	18(1)	16(1)	14(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(4)	21(1)	18(1)	10(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(5)	20(1)	17(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(6)	23(1)	19(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(7)	26(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	8(1)
C(8)	35(2)	16(1)	16(1)	-3(1)	3(1)	5(1)
C(9)	29(1)	16(1)	12(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(10)	35(2)	19(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-8(1)
C(11)	29(2)	24(1)	16(1)	-4(1)	2(1)	-11(1)
C(12)	20(1)	23(1)	19(1)	0(1)	2(1)	-5(1)
C(13)	14(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(14)	19(1)	12(1)	19(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(15)	18(1)	21(1)	23(1)	4(1)	7(1)	0(1)
C(16)	16(1)	27(2)	27(1)	5(1)	-2(1)	3(1)
C(17)	20(1)	25(1)	23(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(18)	20(1)	17(1)	19(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(19)	20(1)	19(1)	19(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(20)	30(2)	21(1)	27(1)	5(1)	-2(1)	-2(1)
C(21)	36(2)	29(2)	23(1)	5(1)	5(1)	2(1)
C(22)	20(1)	25(1)	19(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(23)	36(2)	37(2)	23(1)	-1(1)	6(1)	-7(1)
C(24)	32(2)	29(2)	30(2)	8(1)	6(1)	-3(1)
C(25)	14(1)	12(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(26)	19(1)	13(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(27)	21(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(28)	14(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	1(1)	-1(1)
C(29)	20(1)	16(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	2(1)
C(30)	18(1)	12(1)	16(1)	-4(1)	1(1)	0(1)
C(31)	22(1)	21(1)	15(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(32)	36(2)	27(2)	18(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(33)	29(2)	23(1)	24(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(34)	19(1)	17(1)	19(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(35)	31(2)	20(1)	25(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(36)	29(2)	24(1)	18(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
Cl(1)	53(1)	48(1)	52(1)	9(1)	13(1)	-6(1)
Cl(2)	31(1)	51(1)	41(1)	-3(1)	-5(1)	4(1)
C(37)	34(2)	47(2)	59(2)	-14(2)	-1(2)	1(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eickl4.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	4818	6817	3497	24
H(7)	4640	8668	3883	27
H(8)	5958	9706	4203	27
H(10)	7872	9786	4373	28
H(11)	9321	8835	4321	28
H(12)	9453	6971	3950	25
H(15)	11360	5025	3098	24
H(16)	11760	3973	3823	28
H(17)	10559	3324	4342	27
H(19)	8951	5765	2634	23
H(20A)	9833	7313	3041	39
H(20B)	9879	7412	2442	39
H(20C)	10789	6911	2767	39
H(21A)	9900	5582	1919	43
H(21B)	9781	4327	2178	43
H(21C)	10774	5041	2258	43
H(22)	7990	3705	4121	26
H(23A)	9288	4379	4939	48
H(23B)	8134	4302	4963	48
H(23C)	8617	5284	4624	48
H(24A)	8742	1828	4194	45
H(24B)	8208	2168	4696	45
H(24C)	9361	2277	4678	45
H(27)	3683	3163	3672	24
H(28)	2815	3718	2941	24
H(29)	3535	4871	2343	22
H(31)	6217	3674	3945	24
H(32A)	5323	5145	4329	40
H(32B)	5536	4109	4724	40
H(32C)	4487	4228	4450	40
H(33A)	5793	2056	4421	38
H(33B)	5555	1749	3842	38
H(33C)	4699	2102	4200	38
H(34)	6025	5833	2379	22
H(35A)	4141	6781	2145	37
H(35B)	5143	7395	2016	37
H(35C)	4854	7254	2589	37
H(36A)	4592	4977	1657	36
H(36B)	5615	4358	1779	36
H(36C)	5575	5620	1516	36
H(37A)	2383	8197	3924	56
H(37B)	1663	7161	3745	56

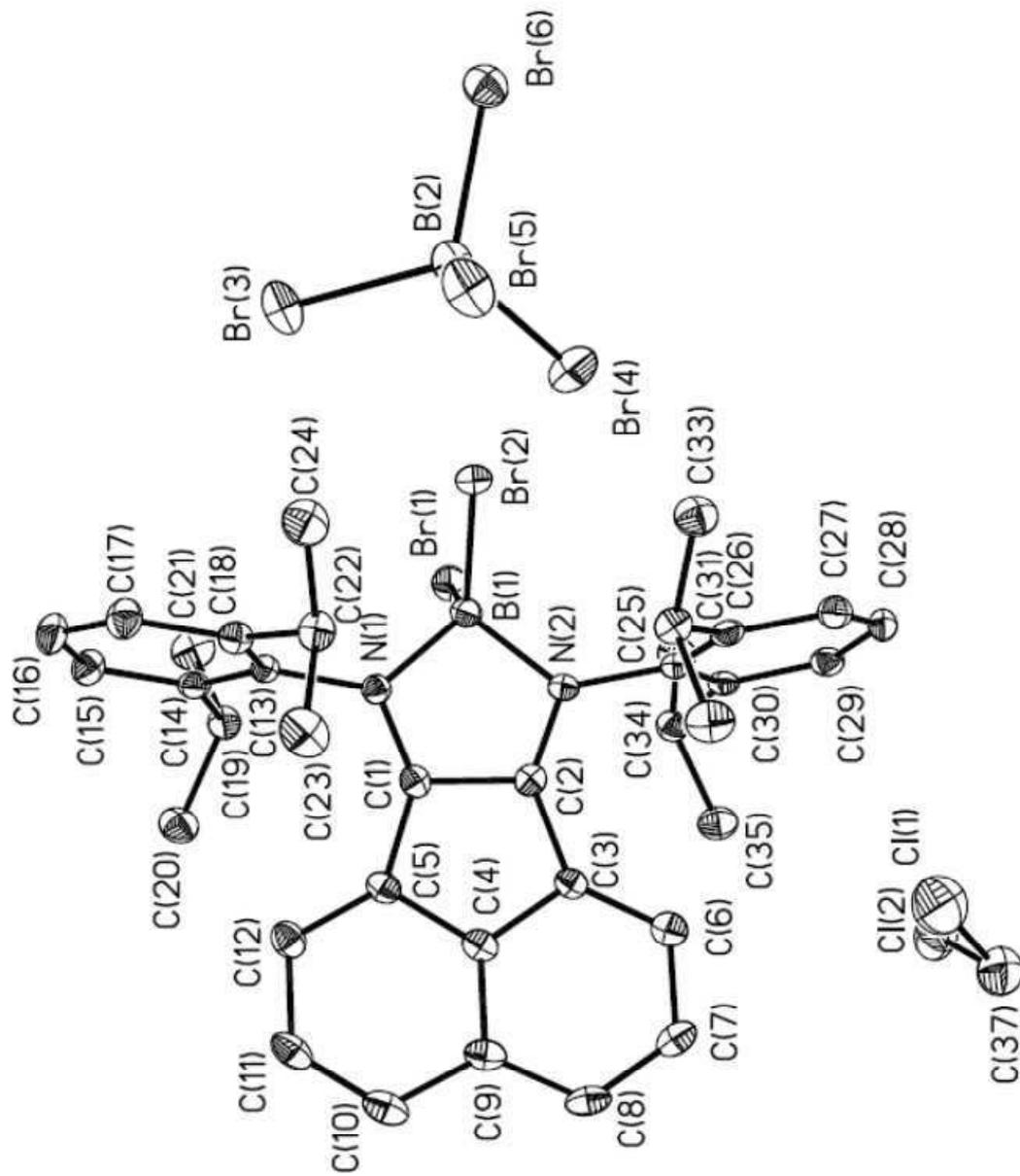


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick15.

Identification code	eick15
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C36 H40 B F2 N2, B F4, C H2 Cl2 (squeezed)
Formula weight	710.44
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 9.1856(19) Å alpha = 95.902(15) deg. b = 13.7395(15) Å beta = 100.941(14) deg. c = 14.760(4) Å gamma = 99.671(13) deg.
Volume	1785.4(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.321 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.242 mm <sup>-1</sup>
F(000)	742
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.01 to 27.50 deg.
Index ranges	-11<h<=11, -17<k<=17, 0<l<=19
Reflections collected / unique	31579 / 8098 [R(int) = 0.0448]
Completeness to theta = 27.50	98.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9856 and 0.9442
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8098 / 34 / 432
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0815, wR2 = 0.2351 [4937]
R indices (all data)	R1 = 0.1245, wR2 = 0.2605
Extinction coefficient	0.021(5)
Largest diff. peak and hole	1.149 and -0.532 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	The electron density of one highly disordered CH2Cl2 was squeezed but the sum formula contains the solvent. Spek, A. L. (2008) PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands

Disorder of BF4 anion on two positions (59:41)

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for eick15. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(2)	6670(12)	1400(11)	174(7)	40(2)
F(3)	6800(4)	507(12)	530(2)	65(2)
F(4)	7926(17)	1730(2)	-186(13)	51(2)
F(5)	6625(7)	2123(3)	889(3)	69(1)
F(6)	5304(4)	1194(3)	-566(3)	64(1)
B(2B)	6718(17)	1469(16)	421(11)	40(2)
F(3B)	6650(5)	450(17)	470(3)	65(2)
F(4B)	7640(3)	1770(4)	-190(2)	51(2)
F(5B)	7202(11)	2012(5)	1286(4)	69(1)
F(6B)	5232(6)	1646(4)	94(4)	64(1)
F(1)	9776(2)	4311(1)	4267(1)	38(1)
F(2)	7485(2)	4076(1)	3279(1)	43(1)
N(1)	9719(2)	3942(2)	2613(1)	28(1)
N(2)	8740(2)	2632(2)	3452(2)	32(1)
C(1)	9961(3)	3097(2)	2293(2)	28(1)
C(2)	9352(3)	2285(2)	2802(2)	31(1)
C(3)	9709(3)	1359(2)	2429(2)	33(1)
C(4)	10509(3)	1630(2)	1726(2)	33(1)
C(5)	10704(3)	2660(2)	1612(2)	31(1)
C(6)	9452(3)	384(2)	2594(2)	40(1)
C(7)	10011(4)	-317(2)	2054(2)	45(1)
C(8)	10807(4)	-59(2)	1385(2)	43(1)
C(9)	11081(3)	938(2)	1195(2)	37(1)
C(10)	11904(3)	1329(2)	546(2)	43(1)
C(11)	12111(4)	2323(2)	457(2)	45(1)
C(12)	11507(3)	3009(2)	982(2)	37(1)
C(13)	10188(3)	4905(2)	2307(2)	29(1)
C(14)	11602(3)	5476(2)	2737(2)	33(1)
C(15)	11951(4)	6423(2)	2472(2)	44(1)
C(16)	10943(4)	6761(2)	1822(2)	49(1)
C(17)	9578(4)	6177(2)	1422(2)	48(1)
C(18)	9139(3)	5218(2)	1637(2)	37(1)
C(19)	12747(3)	5123(2)	3450(2)	42(1)
C(20)	14157(4)	5034(3)	3070(3)	54(1)
C(21)	13137(4)	5832(3)	4375(2)	55(1)
C(22)	7651(4)	4566(3)	1143(2)	46(1)
C(23)	7683(5)	4240(3)	125(2)	65(1)
C(24)	6326(5)	5078(4)	1210(3)	89(2)
C(25)	8180(3)	2075(2)	4142(2)	36(1)
C(26)	6611(4)	1723(2)	3982(2)	50(1)
C(27)	6084(5)	1247(3)	4682(3)	63(1)
C(28)	7046(5)	1151(3)	5484(3)	68(1)
C(29)	8579(5)	1505(3)	5611(3)	60(1)
C(30)	9201(4)	1988(2)	4940(2)	42(1)
C(31)	5543(4)	1824(3)	3095(3)	60(1)
C(32)	5022(5)	821(4)	2458(3)	83(1)
C(33)	4180(5)	2273(3)	3283(3)	73(1)
C(34)	10888(4)	2390(2)	5122(2)	47(1)
C(35)	11767(6)	1537(3)	5231(3)	77(1)
C(36)	11386(4)	3206(3)	5968(2)	57(1)
B(1)	8858(4)	3831(2)	3466(2)	32(1)

## 9. Anhang

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick15.

B(2)-F(5)	1.385(8)	F(4B)-B(2B)-F(6B)	109.8(14)
B(2)-F(4)	1.388(9)	F(3B)-B(2B)-F(6B)	109.6(17)
B(2)-F(3)	1.401(10)	C(1)-N(1)-C(13)	126.9(2)
B(2)-F(6)	1.464(8)	C(1)-N(1)-B(1)	110.5(2)
B(2B)-F(5B)	1.365(11)	C(13)-N(1)-B(1)	122.54(19)
B(2B)-F(4B)	1.389(12)	C(2)-N(2)-C(25)	125.8(2)
B(2B)-F(3B)	1.401(12)	C(2)-N(2)-B(1)	109.7(2)
B(2B)-F(6B)	1.429(12)	C(25)-N(2)-B(1)	124.1(2)
F(1)-B(1)	1.549(3)	N(1)-C(1)-C(5)	140.5(2)
F(2)-B(1)	1.546(4)	N(1)-C(1)-C(2)	111.5(2)
N(1)-C(1)	1.279(3)	N(2)-C(1)-C(2)	107.9(2)
N(1)-C(13)	1.463(3)	N(2)-C(2)-C(3)	140.0(3)
N(1)-B(1)	1.616(4)	C(3)-C(2)-C(1)	111.2(2)
N(2)-C(2)	1.290(3)	C(6)-C(3)-C(4)	108.7(2)
N(2)-C(25)	1.454(3)	C(6)-C(3)-C(2)	119.9(3)
N(2)-B(1)	1.630(4)	C(4)-C(3)-C(2)	136.1(3)
C(1)-C(5)	1.453(4)	C(9)-C(4)-C(3)	104.0(2)
C(1)-C(2)	1.498(4)	C(9)-C(4)-C(5)	122.4(3)
C(2)-C(3)	1.447(4)	C(3)-C(4)-C(5)	122.5(3)
C(3)-C(6)	1.374(4)	C(12)-C(5)-C(4)	115.1(2)
C(3)-C(4)	1.426(4)	C(12)-C(5)-C(1)	120.0(2)
C(4)-C(9)	1.402(4)	C(4)-C(5)-C(1)	135.7(3)
C(4)-C(5)	1.428(4)	C(3)-C(6)-C(7)	104.2(2)
C(5)-C(12)	1.369(4)	C(8)-C(7)-C(6)	117.9(3)
C(6)-C(7)	1.411(4)	C(7)-C(8)-C(9)	122.6(3)
C(7)-C(8)	1.377(5)	C(4)-C(9)-C(8)	116.4(3)
C(8)-C(9)	1.418(4)	C(8)-C(9)-C(10)	115.8(3)
C(9)-C(10)	1.422(4)	C(11)-C(10)-C(9)	127.8(3)
C(10)-C(11)	1.370(4)	C(10)-C(11)-C(12)	121.2(3)
C(11)-C(12)	1.408(4)	C(5)-C(12)-C(11)	122.6(3)
C(13)-C(14)	1.396(4)	C(14)-C(13)-N(1)	117.9(3)
C(13)-C(18)	1.393(4)	C(18)-C(13)-N(1)	124.1(2)
C(14)-C(15)	1.400(4)	C(13)-C(14)-C(15)	118.5(2)
C(14)-C(19)	1.518(4)	C(15)-C(14)-C(19)	116.4(3)
C(15)-C(16)	1.376(5)	C(15)-C(14)-C(13)	123.8(2)
C(16)-C(17)	1.360(5)	C(16)-C(15)-C(14)	121.2(3)
C(17)-C(18)	1.399(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(3)
C(18)-C(22)	1.510(4)	C(16)-C(17)-C(18)	122.5(3)
C(19)-C(20)	1.524(4)	C(17)-C(18)-C(13)	115.5(3)
C(19)-C(21)	1.538(4)	C(13)-C(18)-C(22)	121.2(3)
C(22)-C(24)	1.518(5)	C(13)-C(18)-C(22)	123.2(3)
C(22)-C(23)	1.531(5)	C(14)-C(19)-C(20)	110.2(3)
C(25)-C(30)	1.389(4)	C(14)-C(19)-C(21)	110.5(3)
C(25)-C(26)	1.407(4)	C(20)-C(19)-C(21)	111.3(3)
C(26)-C(27)	1.397(5)	C(18)-C(22)-C(24)	112.0(3)
C(27)-C(28)	1.514(5)	C(18)-C(22)-C(23)	112.0(3)
C(28)-C(29)	1.369(6)	C(24)-C(22)-C(23)	110.9(3)
C(29)-C(30)	1.380(6)	C(30)-C(25)-C(26)	110.9(3)
C(30)-C(34)	1.404(4)	C(30)-C(25)-N(2)	124.4(3)
C(31)-C(32)	1.517(5)	C(26)-C(25)-N(2)	118.3(2)
C(31)-C(33)	1.535(5)	C(27)-C(26)-C(25)	117.1(3)
C(34)-C(36)	1.543(6)	C(27)-C(26)-C(31)	116.2(3)
C(34)-C(35)	1.532(5)	C(25)-C(26)-C(31)	122.5(3)
F(5)-B(2)-F(4)	107.4(11)	C(28)-C(27)-C(26)	121.4(3)
F(5)-B(2)-F(3)	109.0(11)	C(27)-C(28)-C(29)	120.4(3)
F(4)-B(2)-F(3)	110.2(12)	C(28)-C(29)-C(30)	121.7(4)
F(5)-B(2)-F(6)	112.9(7)	C(25)-C(30)-C(34)	115.7(3)
F(4)-B(2)-F(6)	110.1(10)	C(29)-C(30)-C(34)	124.4(3)
F(3)-B(2)-F(6)	107.3(11)	C(26)-C(31)-C(32)	119.9(3)
F(5B)-B(2B)-F(4B)	112.2(1.6)	C(26)-C(31)-C(33)	110.8(4)
F(5B)-B(2B)-F(3B)	110.9(1.7)	C(32)-C(31)-C(33)	112.7(3)
F(4B)-B(2B)-F(3B)	109.2(1.7)	C(30)-C(34)-C(36)	111.1(3)
F(5B)-B(2B)-F(6B)	105.2(9)	C(30)-C(34)-C(35)	110.4(3)
		C(36)-C(34)-C(35)	112.0(3)
		F(2)-B(1)-F(1)	115.1(2)

# 9. Anhang

F(2)-B(1)-N(1)  
 F(1)-B(1)-N(1)  
 F(2)-B(1)-N(2)  
 F(1)-B(1)-N(2)  
 N(1)-B(1)-N(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick15.  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(2)	49(2)	25(2)	42(6)	-8(4)	13(3)	2(2)
F(3)	91(6)	32(2)	78(4)	3(2)	31(3)	14(3)
F(4)	51(5)	47(2)	56(1)	-1(1)	17(3)	11(6)
F(5)	137(5)	37(2)	41(3)	1(2)	45(3)	13(2)
F(6)	52(2)	59(2)	82(2)	11(2)	21(2)	9(1)
B(2B)	49(2)	25(2)	42(6)	-8(4)	13(3)	2(2)
F(3B)	91(6)	32(2)	78(4)	3(2)	31(3)	14(3)
F(4B)	51(5)	47(2)	56(1)	-1(1)	17(3)	11(6)
F(5B)	137(5)	37(2)	41(3)	1(2)	45(3)	13(2)
F(6B)	52(2)	59(2)	82(2)	11(2)	21(2)	9(1)
F(1)	52(1)	30(1)	34(1)	0(1)	15(1)	4(1)
F(2)	42(1)	43(1)	51(1)	5(1)	22(1)	16(1)
N(1)	27(1)	25(1)	31(1)	2(1)	9(1)	6(1)
N(2)	35(1)	24(1)	37(1)	1(1)	11(1)	1(1)
C(1)	26(1)	28(1)	30(1)	0(1)	4(1)	6(1)
C(2)	30(1)	26(1)	34(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(3)	37(1)	25(1)	36(1)	-3(1)	9(1)	3(1)
C(4)	35(1)	28(1)	35(1)	-3(1)	8(1)	5(1)
C(5)	30(1)	29(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	7(1)
C(6)	51(2)	25(1)	43(2)	-1(1)	14(1)	0(1)
C(7)	56(2)	24(1)	49(2)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(8)	53(2)	26(1)	47(2)	-7(1)	12(1)	10(1)
C(9)	40(2)	34(1)	39(1)	-3(1)	9(1)	12(1)
C(10)	47(2)	41(2)	47(2)	-2(1)	20(1)	18(1)
C(11)	53(2)	44(2)	48(2)	11(1)	28(2)	15(1)
C(12)	43(2)	34(1)	39(2)	9(1)	17(1)	12(1)
C(13)	37(1)	25(1)	31(1)	6(1)	17(1)	12(1)
C(14)	35(1)	30(1)	37(1)	1(1)	16(1)	6(1)
C(15)	55(2)	33(2)	49(2)	5(1)	26(2)	3(1)
C(16)	73(2)	32(2)	55(2)	13(1)	35(2)	16(2)
C(17)	77(2)	49(2)	37(2)	21(1)	24(2)	38(2)
C(18)	47(2)	42(2)	30(1)	8(1)	18(1)	21(1)
C(19)	32(1)	41(2)	51(2)	6(1)	8(1)	2(1)
C(20)	36(2)	57(2)	65(2)	-7(2)	9(2)	8(1)
C(21)	50(2)	65(2)	48(2)	-4(2)	12(2)	10(2)
C(22)	48(2)	54(2)	39(2)	7(1)	6(1)	20(2)
C(23)	94(3)	58(2)	42(2)	2(2)	14(2)	19(2)
C(24)	56(2)	125(4)	79(3)	-23(3)	-8(2)	40(3)
C(25)	46(2)	22(1)	41(2)	-1(1)	20(1)	1(1)
C(26)	51(2)	34(2)	63(2)	-1(1)	28(2)	-8(1)
C(27)	70(2)	46(2)	73(3)	4(2)	40(2)	-15(2)
C(28)	99(3)	46(2)	65(2)	13(2)	45(2)	-7(2)
C(29)	89(3)	41(2)	55(2)	15(2)	27(2)	8(2)
C(30)	59(2)	24(1)	45(2)	6(1)	22(1)	6(1)
C(31)	38(2)	67(2)	64(2)	-6(2)	15(2)	-18(2)
C(32)	56(2)	102(3)	74(3)	-29(2)	14(2)	-7(2)
C(33)	61(2)	71(3)	81(3)	-4(2)	11(2)	6(2)
C(34)	58(2)	44(2)	44(2)	12(1)	15(1)	14(2)
C(35)	96(3)	67(3)	84(3)	19(2)	31(2)	43(2)
C(36)	56(2)	58(2)	55(2)	10(2)	3(2)	12(2)
B(1)	40(2)	24(1)	33(2)	4(1)	14(1)	5(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

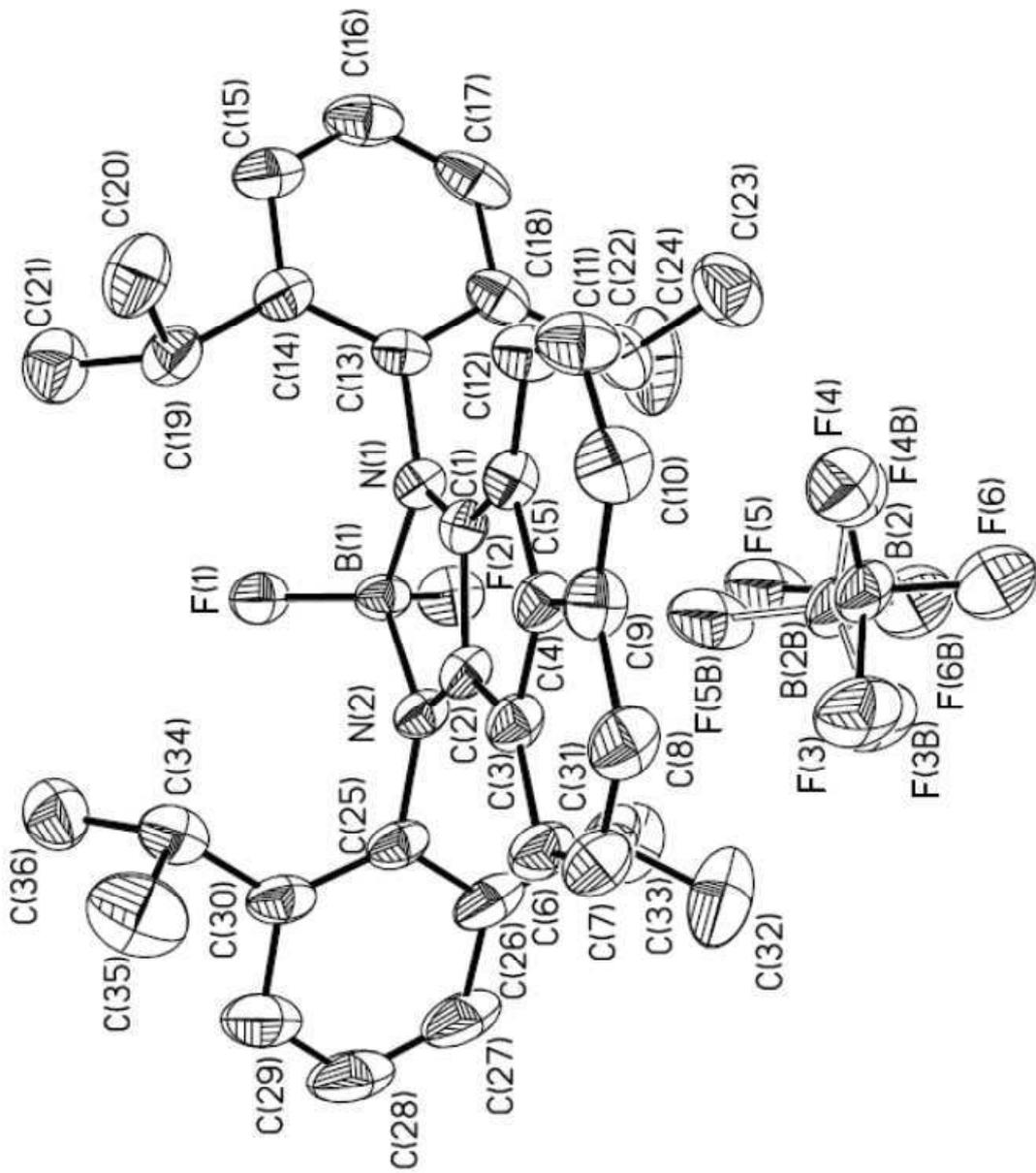


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick16.

Identification code	eick16
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C36 H40 Br N2
Formula weight	591.42
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 12.9150(2) Å    alpha = 90 deg. b = 19.5005(2) Å    beta = 110.4998(7) deg. c = 13.4350(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	3169.32 (8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.239 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.323 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1240
Crystal size, colour and habit	0.25 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup> , red fragment
Theta range for data collection	3.24 to 30.00 deg.
Index ranges	0<=h<=18, 0<=k<=27, -18<=l<=17
Reflections collected / unique	62160 / 9212 [R(int) = 0.060]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9015 and 0.7332
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9212 / 0 / 369
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0881 [7110]
R indices (all data)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.0970
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.624 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for eick16. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7402(1)	242(1)	4406(1)	28(1)
N(1)	7405(1)	1671(1)	3602(1)	17(1)
N(2)	6862(1)	1613(1)	5072(1)	16(1)
B(1)	7200(1)	1215(1)	4347(1)	19(1)
C(1)	7211(1)	2329(1)	3905(1)	17(1)
C(2)	6900(1)	2298(1)	4775(1)	17(1)
C(3)	6770(1)	2991(1)	5129(1)	19(1)
C(4)	7026(1)	3425(1)	4389(1)	19(1)
C(5)	7309(1)	3041(1)	3615(1)	19(1)
C(6)	7605(2)	3390(1)	2867(1)	26(1)
C(7)	7613(2)	4119(1)	2904(2)	31(1)
C(8)	7333(2)	4486(1)	3643(2)	30(1)
C(9)	7024(1)	4135(1)	4430(1)	23(1)
C(10)	6736(2)	4432(1)	5267(2)	30(1)
C(11)	6494(2)	4021(1)	5989(2)	31(1)
C(12)	6509(1)	3291(1)	5938(1)	25(1)
C(13)	7648(1)	1550(1)	2651(1)	19(1)
C(14)	8751(1)	1576(1)	2703(1)	23(1)
C(15)	8949(2)	1483(1)	1754(2)	30(1)
C(16)	8093(2)	1382(1)	801(2)	32(1)
C(17)	7009(2)	1359(1)	768(1)	29(1)
C(18)	6761(1)	1441(1)	1698(1)	23(1)
C(19)	9693(1)	1703(1)	3742(2)	28(1)
C(20)	10325(2)	2258(1)	4177(2)	52(1)
C(21)	10486(2)	2258(1)	3633(2)	41(1)
C(22)	5571(2)	1420(1)	1651(1)	29(1)
C(23)	5035(2)	729(1)	1263(2)	47(1)
C(24)	4895(2)	2006(1)	962(2)	44(1)
C(25)	6541(1)	1392(1)	5944(1)	20(1)
C(26)	7364(2)	1246(1)	6918(1)	28(1)
C(27)	7021(2)	1002(1)	7732(2)	42(1)
C(28)	5914(2)	917(1)	7578(2)	47(1)
C(29)	5120(2)	1077(1)	6616(2)	39(1)
C(30)	5410(2)	1318(1)	5772(1)	26(1)
C(31)	5580(2)	1354(1)	7107(2)	36(1)
C(32)	9050(2)	1941(1)	7901(2)	44(1)
C(33)	9250(2)	695(1)	7489(2)	60(1)
C(34)	4538(2)	1475(1)	4695(2)	33(1)
C(35)	4278(2)	838(1)	3983(2)	38(1)
C(36)	3470(2)	1769(1)	4774(3)	57(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick16.

Br(1)-B(1)	1.9142(17)	C(9)-C(4)-C(3)	124.01(15)
N(1)-C(1)	1.3949(19)	C(5)-C(4)-C(3)	112.11(13)
N(1)-B(1)	1.431(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.69(14)
N(1)-C(13)	1.4375(19)	C(6)-C(5)-C(1)	137.64(15)
N(2)-C(2)	1.3987(19)	C(4)-C(5)-C(1)	103.65(13)
N(2)-B(1)	1.428(2)	C(5)-C(6)-C(7)	118.03(16)
N(2)-C(25)	1.4384(19)	C(8)-C(7)-C(6)	123.13(16)
C(1)-C(2)	1.364(2)	C(7)-C(8)-C(9)	119.88(15)
C(1)-C(5)	1.459(2)	C(4)-C(9)-C(10)	116.30(15)
C(2)-C(3)	1.462(2)	C(10)-C(9)-C(8)	127.29(15)
C(3)-C(4)	1.375(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.35(15)
C(3)-C(12)	1.431(2)	C(10)-C(11)-C(12)	122.49(16)
C(4)-C(9)	1.385(2)	C(3)-C(12)-C(11)	118.34(16)
C(4)-C(15)	1.429(2)	C(14)-C(13)-C(18)	122.70(15)
C(5)-C(6)	1.375(2)	C(14)-C(13)-N(1)	118.93(14)
C(6)-C(7)	1.422(2)	C(18)-C(13)-N(1)	118.32(14)
C(7)-C(8)	1.372(3)	C(15)-C(14)-C(13)	117.19(16)
C(8)-C(9)	1.429(2)	C(15)-C(14)-C(19)	121.15(16)
C(9)-C(10)	1.425(2)	C(13)-C(14)-C(19)	121.65(14)
C(10)-C(11)	1.376(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.44(17)
C(11)-C(12)	1.426(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.40(16)
C(13)-C(14)	1.403(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.70(17)
C(13)-C(18)	1.404(2)	C(17)-C(18)-C(22)	117.55(16)
C(14)-C(15)	1.398(2)	C(17)-C(18)-C(22)	120.28(15)
C(14)-C(19)	1.516(2)	C(13)-C(18)-C(22)	122.17(14)
C(15)-C(16)	1.382(3)	C(14)-C(19)-C(21)	112.05(16)
C(16)-C(17)	1.385(3)	C(14)-C(19)-C(20)	111.19(16)
C(17)-C(18)	1.404(2)	C(21)-C(19)-C(20)	110.39(17)
C(18)-C(22)	1.517(2)	C(18)-C(22)-C(23)	111.78(16)
C(19)-C(21)	1.532(3)	C(18)-C(22)-C(24)	111.07(16)
C(19)-C(20)	1.533(3)	C(23)-C(22)-C(24)	110.94(16)
C(22)-C(23)	1.521(3)	C(26)-C(25)-C(30)	122.67(15)
C(22)-C(24)	1.536(3)	C(26)-C(25)-N(2)	118.84(15)
C(25)-C(26)	1.396(2)	C(30)-C(25)-N(2)	118.48(14)
C(25)-C(30)	1.404(2)	C(25)-C(26)-C(31)	117.16(18)
C(26)-C(27)	1.400(3)	C(27)-C(26)-C(31)	122.25(16)
C(26)-C(31)	1.515(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.59(17)
C(27)-C(28)	1.381(3)	C(29)-C(28)-C(27)	121.21(19)
C(28)-C(29)	1.376(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.41(18)
C(30)-C(34)	1.522(3)	C(29)-C(30)-C(25)	121.01(2)
C(31)-C(33)	1.533(3)	C(23)-C(30)-C(34)	117.51(18)
C(31)-C(32)	1.537(3)	C(25)-C(30)-C(34)	121.34(17)
C(34)-C(36)	1.530(3)	C(26)-C(30)-C(33)	121.13(15)
C(34)-C(35)	1.532(3)	C(26)-C(31)-C(32)	111.73(18)
		C(33)-C(31)-C(32)	110.69(17)
		C(30)-C(34)-C(36)	110.65(17)
		C(30)-C(34)-C(35)	113.26(19)
		C(36)-C(34)-C(35)	111.02(16)
			109.95(17)
C(1)-N(1)-B(1)	105.75(12)		
C(1)-N(1)-C(13)	121.78(12)		
B(1)-N(1)-C(13)	132.18(13)		
C(2)-N(2)-B(1)	105.92(12)		
C(2)-N(2)-C(25)	124.61(12)		
B(1)-N(2)-C(25)	129.46(13)		
N(2)-B(1)-N(1)	108.36(13)		
N(2)-B(1)-Br(1)	125.53(12)		
N(1)-B(1)-Br(1)	126.06(12)		
C(2)-C(1)-N(1)	110.21(13)		
C(2)-C(1)-C(5)	110.52(13)		
N(1)-C(1)-C(5)	139.13(14)		
C(1)-C(2)-N(2)	109.73(13)		
C(1)-C(2)-C(3)	109.86(13)		
N(2)-C(2)-C(3)	140.29(14)		
C(2)-C(3)-C(4)	118.50(14)		
C(2)-C(3)-C(2)	137.62(15)		
C(4)-C(3)-C(2)	103.86(13)		
C(9)-C(4)-C(5)	123.87(15)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

## 9. Anhang

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick16.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	42(1)	16(1)	28(1)	0(1)	17(1)	2(1)
N(1)	18(1)	17(1)	17(1)	0(1)	8(1)	1(1)
N(2)	18(1)	16(1)	16(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
B(1)	20(1)	17(1)	19(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(1)	17(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(2)	17(1)	17(1)	18(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(3)	17(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(4)	18(1)	20(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(5)	18(1)	19(1)	20(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(6)	33(1)	24(1)	24(1)	3(1)	13(1)	1(1)
C(7)	41(1)	24(1)	32(1)	9(1)	17(1)	-2(1)
C(8)	35(1)	19(1)	36(1)	5(1)	13(1)	-1(1)
C(9)	23(1)	19(1)	27(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(10)	34(1)	18(1)	38(1)	-6(1)	14(1)	-1(1)
C(11)	37(1)	25(1)	35(1)	-9(1)	20(1)	0(1)
C(12)	28(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	15(1)	0(1)
C(13)	25(1)	16(1)	18(1)	1(1)	11(1)	1(1)
C(14)	27(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	14(1)	-1(1)
C(15)	36(1)	28(1)	37(1)	-5(1)	26(1)	-4(1)
C(16)	53(1)	25(1)	28(1)	-4(1)	27(1)	-4(1)
C(17)	42(1)	25(1)	18(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(18)	30(1)	21(1)	19(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(19)	21(1)	33(1)	33(1)	-5(1)	12(1)	-3(1)
C(20)	43(1)	41(1)	56(1)	6(1)	-2(1)	1(1)
C(21)	30(1)	43(1)	50(1)	0(1)	14(1)	-10(1)
C(22)	25(1)	38(1)	20(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(23)	37(1)	39(1)	63(2)	3(1)	14(1)	-8(1)
C(24)	32(1)	41(1)	49(1)	2(1)	3(1)	6(1)
C(25)	29(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	12(1)	-2(1)
C(26)	40(1)	22(1)	19(1)	0(1)	8(1)	-6(1)
C(27)	72(2)	33(1)	19(1)	0(1)	14(1)	-16(1)
C(28)	83(2)	37(1)	35(1)	-10(1)	38(1)	-29(1)
C(29)	53(1)	33(1)	46(1)	-12(1)	37(1)	-17(1)
C(30)	31(1)	20(1)	33(1)	-4(1)	19(1)	-5(1)
C(31)	34(1)	40(1)	25(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
C(32)	41(1)	41(1)	38(1)	-1(1)	0(1)	-8(1)
C(33)	53(2)	47(1)	56(2)	-5(1)	-10(1)	13(1)
C(34)	22(1)	31(1)	48(1)	5(1)	15(1)	-1(1)
C(35)	31(1)	46(1)	35(1)	-1(1)	8(1)	-3(1)
C(36)	28(1)	46(1)	102(2)	-4(1)	27(1)	4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick16.

	x	y	z	U(eq)
H(6)	7798	3152	2340	31
H(7)	7823	4363	2393	37
H(8)	7343	4973	3632	35
H(10)	6710	4917	5326	35
H(11)	6310	4232	6543	37
H(12)	6344	3019	6449	29
H(15)	9688	1489	1764	36
H(16)	8248	1328	164	39
H(17)	6428	1287	108	34
H(19)	9364	1868	4271	34
H(20A)	9807	687	4234	78
H(20B)	10879	1126	4881	78
H(20C)	10694	879	3695	78
H(21A)	10858	2097	3155	62
H(21B)	11038	2356	4333	62
H(21C)	10068	2676	3343	62
H(22)	5575	1489	2390	34
H(23A)	4979	659	524	71
H(23B)	4293	719	1308	71
H(23C)	5485	363	1707	71
H(24A)	5269	2443	1211	65
H(24B)	4157	2016	1015	65
H(24C)	4826	1932	220	65
H(27)	7560	891	8402	50
H(28)	5700	748	8141	56
H(29)	4361	1022	6525	47
H(31)	8651	1488	6415	43
H(32A)	8603	2354	7652	65
H(32B)	9815	2033	7959	65
H(32C)	9031	1809	8599	65
H(33A)	9293	592	8217	89
H(33B)	9997	757	7473	89
H(33C)	8886	314	7021	89
H(34)	4853	1829	4343	40
H(35A)	4957	672	3896	58
H(35B)	3736	956	3286	58
H(35C)	3974	478	4311	58
H(36A)	3094	1414	5037	86
H(36B)	2986	1921	4069	86
H(36C)	3647	2159	5264	86

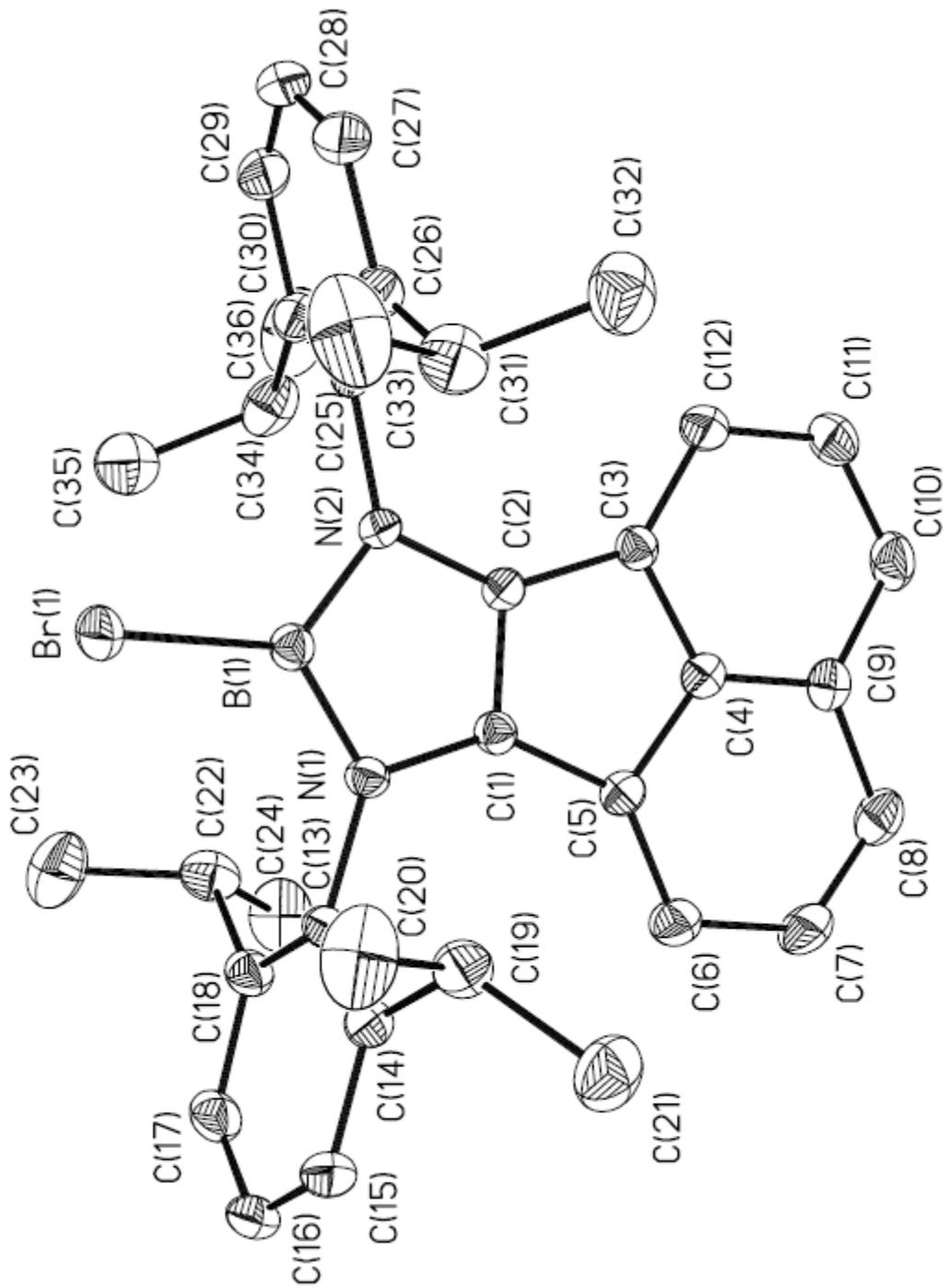


Table 1. Crystal data and structure refinement for eick18.

Identification code	eick18
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C31 H32 B N S
Formula weight	461.45
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 7.98170(10) Å    alpha = 94.6855(9) deg. b = 11.6702(2) Å    beta = 92.5644(10) deg. c = 13.5362(2) Å    gamma = 99.7711(9) deg.
Volume	1236.22(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.240 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.151 mm <sup>-1</sup>
F(000)	492
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup> , Colourless needle
Theta range for data collection	2.92 to 30.00 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -16<=k<=16, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	42301 / 7204 [R(int) = 0.038]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9791 and 0.9560
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7204 / 0 / 314
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1057 [6186]
R indices (all data)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1104
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.287 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for eick18. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
S (1)	1511(1)	3732(1)	2141(1)	16(1)
N (1)	5884(1)	5732(1)	2897(1)	17(1)
B (1)	-1304(2)	2403(1)	3020(1)	14(1)
C (1)	4297(1)	5483(1)	2377(1)	17(1)
C (2)	4472(1)	5786(1)	1419(1)	18(1)
C (3)	6238(1)	6228(1)	1325(1)	18(1)
C (4)	7206(2)	6601(1)	533(1)	20(1)
C (5)	8960(2)	6886(1)	686(1)	23(1)
C (6)	9774(2)	6822(1)	1618(1)	23(1)
C (7)	8856(1)	6475(1)	2420(1)	20(1)
C (8)	7082(1)	6177(1)	2259(1)	17(1)
C (9)	6293(2)	5441(1)	3891(1)	22(1)
C (10)	2783(1)	4898(1)	2814(1)	16(1)
C (11)	2190(1)	5088(1)	3749(1)	17(1)
C (12)	733(1)	4266(1)	3903(1)	17(1)
C (13)	178(1)	3456(1)	3098(1)	15(1)
C (14)	-2175(1)	2064(1)	4010(1)	15(1)
C (15)	-1249(1)	1819(1)	4861(1)	15(1)
C (16)	-2064(1)	1581(1)	5735(1)	18(1)
C (17)	-3800(1)	1574(1)	5805(1)	18(1)
C (18)	-4719(1)	1792(1)	4961(1)	18(1)
C (19)	-3956(1)	2025(1)	4075(1)	17(1)
C (20)	622(1)	1720(1)	4866(1)	19(1)
C (21)	-4662(2)	1318(1)	6751(1)	25(1)
C (22)	-5079(2)	2232(1)	3201(1)	23(1)
C (23)	-1830(1)	1713(1)	1968(1)	15(1)
C (24)	-1615(1)	534(1)	1808(1)	18(1)
C (25)	-1985(2)	-68(1)	869(1)	22(1)
C (26)	-2595(2)	454(1)	71(1)	21(1)
C (27)	-2832(1)	1607(1)	231(1)	20(1)
C (28)	-2442(1)	2244(1)	1156(1)	17(1)
C (29)	-899(2)	-83(1)	2627(1)	23(1)
C (30)	-2991(2)	-212(1)	-941(1)	29(1)
C (31)	-2737(2)	3493(1)	1252(1)	22(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for eick18.

S(1)-C(10)	1.7199(11)	C(1)-C(10)-S(1)	118.93(8)
S(1)-C(13)	1.7290(11)	C(10)-C(11)-C(12)	112.08(9)
N(1)-C(8)	1.3810(14)	C(13)-C(12)-C(11)	114.57(10)
N(1)-C(11)	1.3949(14)	C(12)-C(13)-B(1)	128.69(10)
N(1)-C(9)	1.4516(14)	C(12)-C(13)-S(1)	109.09(8)
B(1)-C(13)	1.5468(15)	B(1)-C(13)-S(1)	122.12(8)
B(1)-C(23)	1.5798(15)	C(15)-C(14)-C(19)	117.28(9)
B(1)-C(14)	1.5846(15)	C(15)-C(14)-B(1)	122.91(9)
C(1)-C(2)	1.3783(15)	C(19)-C(14)-B(1)	119.79(9)
C(1)-C(10)	1.4582(15)	C(16)-C(15)-C(20)	116.35(9)
C(2)-C(3)	1.4310(15)	C(14)-C(15)-C(20)	122.83(9)
C(3)-C(4)	1.4046(15)	C(17)-C(16)-C(15)	121.92(10)
C(3)-C(8)	1.4164(16)	C(16)-C(17)-C(18)	117.42(10)
C(4)-C(5)	1.3854(17)	C(18)-C(17)-C(21)	121.38(10)
C(5)-C(6)	1.4056(18)	C(17)-C(18)-C(19)	121.19(10)
C(6)-C(7)	1.3862(17)	C(18)-C(19)-C(14)	122.41(10)
C(7)-C(8)	1.4023(15)	C(18)-C(19)-C(22)	120.23(10)
C(10)-C(11)	1.3843(15)	C(14)-C(19)-C(22)	117.94(10)
C(11)-C(12)	1.4115(15)	C(28)-C(23)-C(24)	121.83(10)
C(12)-C(13)	1.3872(14)	C(28)-C(23)-B(1)	118.02(9)
C(14)-C(15)	1.4166(14)	C(24)-C(23)-B(1)	122.37(9)
C(14)-C(19)	1.4212(14)	C(25)-C(24)-C(23)	119.54(9)
C(15)-C(16)	1.3998(15)	C(25)-C(24)-C(29)	120.23(10)
C(15)-C(20)	1.5170(14)	C(26)-C(25)-C(24)	118.42(10)
C(16)-C(17)	1.3914(15)	C(27)-C(26)-C(25)	121.70(11)
C(17)-C(18)	1.3940(16)	C(27)-C(26)-C(30)	118.14(10)
C(17)-C(21)	1.5083(15)	C(25)-C(26)-C(30)	120.91(11)
C(18)-C(19)	1.3959(15)	C(26)-C(27)-C(28)	120.95(11)
C(19)-C(22)	1.5121(15)	C(27)-C(28)-C(23)	121.72(11)
C(23)-C(28)	1.4134(15)	C(27)-C(28)-C(31)	120.17(10)
C(23)-C(24)	1.4155(15)	C(23)-C(28)-C(31)	117.63(10)
C(24)-C(25)	1.3958(15)		122.19(9)
C(24)-C(29)	1.5121(16)		
C(25)-C(26)	1.3917(17)		
C(26)-C(27)	1.3907(16)		
C(26)-C(30)	1.5113(16)		
C(27)-C(28)	1.3980(15)		
C(28)-C(31)	1.5110(15)		
C(10)-S(1)-C(13)	93.35(5)		
C(8)-N(1)-C(1)	108.34(9)		
C(8)-N(1)-C(9)	124.17(9)		
C(1)-N(1)-C(9)	127.02(9)		
C(13)-B(1)-C(23)	118.34(9)		
C(13)-B(1)-C(14)	117.72(9)		
C(23)-B(1)-C(14)	123.92(9)		
C(2)-C(1)-N(1)	109.28(9)		
C(2)-C(1)-C(10)	128.52(10)		
N(1)-C(1)-C(10)	122.00(10)		
C(1)-C(2)-C(3)	107.39(10)		
C(4)-C(3)-C(8)	118.99(10)		
C(4)-C(3)-C(2)	134.18(11)		
C(8)-C(3)-C(2)	106.71(9)		
C(5)-C(4)-C(3)	118.86(11)		
C(4)-C(5)-C(6)	121.22(11)		
C(7)-C(6)-C(5)	121.47(11)		
C(6)-C(7)-C(8)	117.12(11)		
N(1)-C(8)-C(7)	129.27(10)		
N(1)-C(8)-C(3)	108.27(9)		
C(7)-C(8)-C(3)	122.33(10)		
C(11)-C(10)-C(1)	130.10(10)		
C(11)-C(10)-S(1)	110.89(8)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick18. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	15(1)	18(1)	14(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(1)	14(1)	18(1)	17(1)	1(1)	0(1)	1(1)
B(1)	13(1)	15(1)	16(1)	0(1)	0(1)	5(1)
C(1)	15(1)	16(1)	19(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(2)	17(1)	18(1)	19(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(3)	18(1)	15(1)	20(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(4)	22(1)	19(1)	20(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(5)	23(1)	20(1)	26(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(6)	16(1)	20(1)	31(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(7)	17(1)	18(1)	24(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(8)	17(1)	14(1)	20(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(9)	20(1)	27(1)	18(1)	4(1)	-2(1)	2(1)
C(10)	15(1)	15(1)	17(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(11)	16(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(12)	16(1)	18(1)	15(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(13)	15(1)	17(1)	14(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(14)	13(1)	14(1)	16(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(15)	13(1)	15(1)	18(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(16)	17(1)	19(1)	18(1)	4(1)	0(1)	3(1)
C(17)	18(1)	18(1)	20(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(18)	13(1)	20(1)	22(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C(19)	14(1)	17(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(20)	14(1)	23(1)	21(1)	4(1)	0(1)	3(1)
C(21)	23(1)	30(1)	23(1)	7(1)	8(1)	3(1)
C(22)	15(1)	32(1)	21(1)	3(1)	-2(1)	7(1)
C(23)	13(1)	15(1)	16(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(24)	17(1)	16(1)	20(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(25)	23(1)	18(1)	23(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
C(26)	19(1)	23(1)	18(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(27)	18(1)	24(1)	16(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(28)	15(1)	17(1)	17(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(29)	28(1)	18(1)	24(1)	0(1)	1(1)	8(1)
C(30)	32(1)	32(1)	20(1)	-9(1)	1(1)	1(1)
C(31)	25(1)	20(1)	21(1)	2(1)	-4(1)	6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for eick18.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3585	5715	915	22
H(4)	6667	6657	-97	24
H(5)	9626	7129	152	28
H(6)	10979	7022	1700	27
H(7)	9406	6441	3051	24
H(9A)	7429	5228	3921	32
H(9B)	5451	4781	4055	32
H(9C)	6275	6117	4368	32
H(11)	2704	5699	4230	20
H(12)	178	4267	4509	20
H(16)	-1414	1420	6296	21
H(18)	-5908	1781	4991	22
H(20A)	1213	2127	5479	29
H(20B)	1127	2074	4292	29
H(20C)	736	895	4830	29
H(21A)	-5150	485	6720	38
H(21B)	-5571	1781	6831	38
H(21C)	-3826	1520	7318	38
H(22A)	-6228	2265	3415	34
H(22B)	-5132	1592	2678	34
H(22C)	-4607	2972	2944	34
H(25)	-1816	-855	771	26
H(27)	-3271	1971	-303	23
H(29A)	-1025	-918	2416	34
H(29B)	-1518	26	3227	34
H(29C)	311	244	2768	34
H(30A)	-4197	-251	-1140	44
H(30B)	-2749	-1004	-913	44
H(30C)	-2285	188	-1426	44
H(31A)	-2053	3939	783	33
H(31B)	-2405	3841	1931	33
H(31C)	-3946	3508	1104	33

