

C-Benzodiazaboroly-carborane und andere Donor-Akzeptor-Systeme auf Carboran-Basis

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Jan Kahlert

aus Lage (Lippe)

Bielefeld 2012

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

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2008 bis Mai 2012 an der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II unter der Leitung von Herrn **Prof. Dr. Lothar Weber** angefertigt. Ihm danke ich für das interessante Forschungsthema, 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 derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe AC II, Daniel Eickhoff, Jan Förster, Tobias Fröbel, Johannes Halama, Kenny Hanke, Sandra Henze, Jens Krümberg, Henry Kutzt, Anna Lena Raza, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Vanessa Werner möchte ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, das gute Arbeitsklima und die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken.

Bei L. Böhling, Dr. A. Brockhinke und Dr. R. Brockhinke aus der Arbeitsgruppe PC I möchte ich mich für eine hervorragende Kooperation und die Durchführung zahlreicher photophysikalischer Messungen bedanken.

Bei Herrn Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK) bedanke ich mich herzlich für die Einführung in theoretische Methoden, die Durchführung einer Vielzahl von quantenchemischen Rechnungen und (spektro)elektrochemischen Messungen, die wichtige Erkenntnisse zu den in dieser Arbeit vorgestellten Molekülen geliefert haben, sowie für die nette Betreuung während eines vierwöchigen Forschungsaufenthaltes in Durham.

Desweiteren danke ich Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammer für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und den Herren Dipl.-Ing. P. Mester, Dipl.-Ing. G. Lipinski und Dr. A. Mix 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.

Dem Rektorat der Universität Bielefeld danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines zweijährigen Stipendiums.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Holger und Sabine, meiner Tante Traut-Ines und meiner Verlobten Alwina, ohne deren Unterstützung mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

„Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur die Erfahrung zu erweitern,
sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.“

Niels Bohr (1885-1962)

Short abstract

A series of 17 derivatives of *o*-carborane (1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane) containing 1,3,2-benzodiazaborolyl groups at the cage carbon atoms (**11** - **15**, **23**) were synthesized and 16 of these compounds were structurally characterized. 15 compounds show remarkable low-energy fluorescence emissions with Stokes shifts of 15100 to 20260 cm⁻¹ and quantum yields up to 70 % in the solid state. The low energy fluorescence emission, which is assigned to a charge transfer (CT) transition between the cage and the heterocyclic unit, depends on the orientation (torsion angle, ψ) of the diazaborolyl group with respect to the cage CC bond. In cyclohexane, six compounds exhibit very weak dual fluorescence emissions with high energy bands in the UV region assigned to local transitions within the benzodiazaborolyl units. Two distinct excited singlet state (S_1) geometries, denoted as 'open' and 'closed', were found computationally, the population of which depends on the orientation (ψ). These *C*-benzodiazaborolyl-*o*-carboranes are viewed as donor-acceptor systems with the diazaborolyl group as the donor and the *o*-carboranyl group as the acceptor.

Derivatives of *m*- and *p*-carborane (1,7- and 1,12-dicarba-*closo*-dodecaborane) with 1,3,2-benzodiazaborolyl groups at both cage carbon atoms (**24** and **25**) were also synthesized and showed dual fluorescence in some solvents with high energy bands assigned to local transitions and bands at lower energy arising from CT processes. Unlike the *o*-carborane unit, the *m*- and *p*-carborane cages do not undergo considerable geometric changes in the excited CT state.

Two compounds in which the *o*-carborane cage carries a dimesitylboryl functionality at a cage carbon atom (**26**) were prepared and structurally characterized. These compounds exhibited visible emissions in the green to yellow region in the solid state which were ascribed to CT transitions between the mesityl rings and the carborane cluster.

Electrochemical studies revealed the existence of stable radical anions of the *C*-benzodiazaborolyl-*o*-carboranes. The additional electron is located at the cage which reacts with CC bond lengthening on reduction.

A dynamic bowl-shaped *nido*-structure was proposed for a *C*-dimesitylboryl-*o*-carborane dianion (**[26b]**²⁻) on the basis of ¹¹B{¹H}-NMR- and DFT data.

X-ray diffraction studies, NMR- and computational data for two 1,4-bis-(2'-phenyl-1',2'-*o*-carboran-1'-yl)-benzene dianions (**[29]**²⁻) clearly showed a symmetrical delocalization of the negative charges over the phenylene bridge with a quinoid distortion and both clusters with CC distances lengthened to ca. 2.4 Å.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
AES	Anregungs-Emissions-Spektroskopie
an.	anodisch
Å	Ångström
ber.	berechnet
Bu	Butyl
br	breites Signal (NMR-Spektroskopie)
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	Correlation Spectroscopy
CT	Ladungstransfer (Charge Transfer)
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Dublett von Dublett (NMR-Spektroskopie)
dq	Dublett von Quartett (NMR-Spektroskopie)
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Δ	Differenz
δ	Chemische Verschiebung
Δf	Orientierungspolarisation
ΔT	Zufuhr thermischer Energie
$E_{1/2}$	Halbstufen-Potential
EI	Elektronenstoßionisation
engl.	englisch
Et	Ethyl
exp.	experimentell
f	Oszillator-Stärke
Fc	Ferrocenyl
fl.	flüssig
gef.	gefunden

Abkürzungsverzeichnis

GIAO	Gauge-Independent Atomic Orbital
Hal	Halogen
HLG	HOMO-LUMO-Lücke (HOMO-LUMO-Gap)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IPr·HCl	1,3-Bis-(2',6'-di- <i>iso</i> -propylphenyl)-imidazoliumchlorid
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	kathodisch
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
λ	Wellenlänge
$\lambda_{\text{max, Abs}}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\text{max, Em}}$	Emissionsmaximum
M	mol/L
M ⁺	Molekülion (Massenspektrometrie)
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
μ_{A}	Dipolmoment im angeregten Zustand
μ_{G}	Dipolmoment des Grundzustands
<i>n</i>	normal
NMR	Nuclear magnetic resonance
Nuc	Nucleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OLED	Organic Light Emitting Diode
OTTLE	Optically Transparent Thin-Layer Electrode
Ox	Oxidation

Abkürzungsverzeichnis

<i>P</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
R	Rest
Red	Reduktion
S_0	Singulettgrundzustand
S_1	Erster angeregter Singulettzustand
S_2	Zweiter angeregter Singulettzustand
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
sept	Septett (NMR-Spektroskopie)
SOMO	Einfach besetztes Molekülorbital (singly occupied molecular orbital)
T_1	Erster angeregter Triplettzustand
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
T_{Bad}	Ölbad-Temperatur
TCSPC	Time-Correlated Single Photon Counting
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Φ_{F}	Fluoreszenz-Quantenausbeute
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar (visible)

1. Motivation	1
2. Theoretischer Hintergrund	2
2.1 Photophysikalische Grundlagen	2
2.1.1 Lumineszenz	2
2.1.2 Stokes-Verschiebung	3
2.1.3 Solvatochromie	4
2.1.4 Quantenausbeuten und Fluoreszenz-Löschung	7
2.2 1,3,2-Diazaborole	7
2.2.1 Synthese und Reaktivität von monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen	8
2.2.2 Synthese und Reaktivität von 1,3,2-Benzodiazaborolen	9
2.2.3 Strukturmerkmale von 1,3,2-Diazaborolen	12
2.2.4 Redox-Chemie von 1,3,2-Diazaborolen	12
2.2.5 Photophysikalische Eigenschaften benzodiazaborolyl-funktionalisierter π -Systeme	14
2.3 Dicarba-<i>closo</i>-dodecaborane	15
2.3.1 Strukturmerkmale von Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranen	15
2.3.2 Synthese und Reaktivität von Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranen	16
2.3.3 Redox-Chemie von Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranen	21
2.3.4 Photophysikalische Eigenschaften von Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranen	22
3. Aufgabenstellung	25
4. Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Vorstufen und Referenz-Verbindungen	27
4.1.1 Synthese und Eigenschaften von <i>N,N'</i> -disubstituierten <i>o</i> -Phenylendiamin-Derivaten	27
4.1.2 Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen	29
4.1.3 NMR-Daten der 1,3,2-Benzodiazaborole	32
4.1.4 Röntgenstrukturanalysen der 1,3,2-Benzodiazaborole 6g und 10b	32
4.2 C-Benzodiazaborolyl-<i>o</i>-carborane	34
4.2.1 Synthese und Eigenschaften	34
4.2.2 NMR-Daten	37
4.2.3 Röntgenstrukturanalysen	41
4.2.4 Photophysikalische Untersuchungen	44
4.2.4.1 Absorption	44

Inhaltsverzeichnis

4.2.4.2 Emission in Lösung	46
4.2.4.3 Emission im Festkörper	50
4.2.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen	52
4.2.6 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie	58
4.2.7 Versuche zur Synthese weiterer <i>C</i> -Benzodiazaborolyl- <i>o</i> -carborane	63
4.3 C,C'-Bis(benzodiazaborolyl)carborane	65
4.3.1 Synthese und Eigenschaften	65
4.3.2 NMR-Daten	67
4.3.3 Röntgenstrukturanalysen	68
4.3.4 Photophysikalische Untersuchungen	71
4.3.4.1 Absorption	71
4.3.4.2 Emission in Lösung	72
4.3.4.3 Emission im Festkörper	75
4.3.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen	76
4.3.6 Cyclovoltammetrie	78
4.4 C-Dimesitylboryl-<i>o</i>-carborane	79
4.4.1 Synthese und Eigenschaften	79
4.4.2 NMR-Daten	81
4.4.3 Röntgenstrukturanalysen	82
4.4.4 Photophysikalische Untersuchungen	84
4.4.4.1 Absorption	84
4.4.4.2 Emission	84
4.4.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen	86
4.4.6 Redoxchemie	88
4.5 Anionische Bis-(2'-phenyl-1',2'-<i>o</i>-carboran-1'-yl)-arene	91
4.5.1 Reduktion mit Alkalimetallen	92
4.5.2 NMR-Daten	93
4.5.3 Röntgenstrukturanalysen	94
4.5.4 DFT-Rechnungen	96
5. Experimenteller Teil	97
5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden	97
5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik	97
5.3 Ausgangsverbindungen	100
5.4 Versuchsbeschreibungen	103

Inhaltsverzeichnis

5.4.1	Synthese von <i>N,N'</i> -Di- <i>iso</i> -propyl- <i>o</i> -phenylendiamin (1b)	103
5.4.2	Synthese von 4,5-Dimethyl- <i>N,N'</i> -dimesityl- <i>o</i> -phenylendiamin (1i)	104
5.4.3	Synthese von 2-Brom-1,3-di- <i>iso</i> -propyl-1,3,2-benzodiazaborol (6b)	105
5.4.5	Synthese von 2-Brom-1,3-dimesityl-1,3,2-benzodiazaborol (6d)	106
5.4.6	Synthese von 2-Brom-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (6f)	107
5.4.7	Synthese von 2-Brom-1,3-dimesityl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (6g)	108
5.4.8	Synthese von 2-Fluor-1,3-di- <i>tert</i> -butyl-1,3,2-benzodiazaborol (9a)	109
5.4.9	Synthese von 2-Fluor-1,3-diadamant-1'-yl-1,3,2-benzodiazaborol (9b)	110
5.4.10	Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (10b)	111
5.4.11	Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (11a)	112
5.4.12	Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole (11b)	113
5.4.13	Synthese von 2-(1'-Phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (11c)	114
5.4.14	Synthese von 2-(1'- <i>tert</i> -Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (11d)	115
5.4.15	Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (11e)	116
5.4.16	Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-di- <i>iso</i> -propyl-1,3,2-benzodiazaborol (12a)	117
5.4.17	Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-di- <i>iso</i> -propyl-1,3,2-benzodiazaborol (12b)	118
5.4.18	Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13a)	119
5.4.19	Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13b)	120
5.4.20	Synthese von 2-(1'- <i>tert</i> -Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13c)	121
5.4.21	Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13d)	122
5.4.22	Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (14a)	123
5.4.23	Synthese von 2-(1'- <i>tert</i> -Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-	

Inhaltsverzeichnis

diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (14b)	124
5.4.24 Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (14c)	125
5.4.25 Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3,2-benzodiazaborol (15)	126
5.4.26 Synthese von 1-Dibromboryl-2-methyl-1,2-dicarbadodecaboran (17)	128
5.4.27 Synthese von 1,2-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,2-dicarbadodecaboran (23a)	129
5.4.28 Synthese von 1,2-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,2-dicarbadodecaboran (23b)	130
5.4.29 Synthese von 1,7-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,7-dicarbadodecaboran (24a)	131
5.4.30 Synthese von 1,7-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,7-dicarbadodecaboran (24b)	132
5.4.31 Synthese von 1,12-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,12-dicarbadodecaboran (25a)	133
5.4.32 Synthese von 1,12-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,12-dicarbadodecaboran (25b)	134
5.4.33 Synthese von 1-Dimesitylboryl-1,2-dicarbadodecaboran (26a)	135
5.4.34 Synthese von 1-Dimesitylboryl-2-phenyl-1,2-dicarbadodecaboran (26b)	136
5.4.35 Reduktion von 1-Dimesitylboryl-2-phenyl-1,2-dicarbadodecaboran (26b)	137
5.4.36 Reduktion von 1,4-Bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (29a)	138
5.4.37 Reduktion von 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (29b)	139
5.4.38 Reaktion von <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -phenylendiamin (1c) mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex	140
5.4.39 Umsetzung von <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl- <i>o</i> -phenylendiamin (1c) mit Bortribromid	141
6. Zusammenfassung und Ausblick	142
7. Literaturverzeichnis	151
8. Anhang	161

1. Motivation

Ein stetiges Bevölkerungswachstum, das gleichzeitige Schwinden fossiler Energie-Reserven und eine zunehmende Umweltbelastung gehören zu den Hauptproblemen, mit denen die Menschheit im 21. Jahrhundert konfrontiert ist. Eine der größten Herausforderungen stellt daher die Entwicklung eines nachhaltigen Energiemanagements dar. Dazu zählt die Erforschung neuer energie-effizienter Technologien ebenso wie die Erschließung alternativer Energiequellen. In beiden Bereichen bieten opto-elektronische organische Halbleiter-Bauelemente wie OLEDs^[1,2] (organic light emitting diodes) und organische Solarzellen^[3,4] ein hohes Anwendungspotential. Sie zeichnen sich durch ihr geringes Gewicht, eine hohe mechanische Flexibilität und einen geringen Produktionsaufwand aus.

OLEDs dienen zur Umwandlung elektrischer Energie in Licht, indem geeignete Substanzen durch Anlegen eines elektrischen Feldes zur Lumineszenz angeregt werden. In organischen Solarzellen wird die licht-induzierte Ladungstrennung zur Erzeugung elektrischen Stroms genutzt. Trotz einiger bereits kommerziell erhältlicher Produkte besteht nach wie vor großer Entwicklungsbedarf insbesondere im Bereich der Effizienz und der Langzeit-Stabilität.

Eine Aufgabe der Grundlagenforschung ist es hierbei neuartige Substanzklassen zu erschließen und nicht nur Kenntnisse, sondern auch ein Verständnis ihrer relevanten Eigenschaften zu erzielen. Dazu zählen die photophysikalischen Charakteristika (Absorptions- und Emissionsspektren, Quantenausbeuten, etc.) ebenso wie das Redox-Verhalten, das für potentielle Anwendungen von großem Interesse ist. Desweiteren sind die thermische und (photo)chemische Stabilität der Materialien von Bedeutung.

Ein wünschenswertes Ziel ist es, ein grundlegendes Verständnis einer Verbindungsklasse zu erlangen, um eine zielgerichtet Modifikation der Eigenschaften zu ermöglichen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Photophysikalische Grundlagen

Da in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf den photophysikalischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen liegt, werden hier einige wichtige Grundbegriffe der UV-Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie erläutert.

2.1.1 Lumineszenz

Der Begriff „Lumineszenz“ bezeichnet die Emission von Licht beim Übergang eines Teilchens aus einem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand.^[5] Je nachdem auf welche Weise dem Teilchen zuvor die Anregungsenergie zugeführt wurde, lassen sich verschiedene Arten von Lumineszenz unterscheiden.^[6] Vor dem Hintergrund einer potentiellen Anwendung in opto-elektronischen Bauelementen, sind vor allem Elektrolumineszenz (Anregung durch Anlegen einer Spannung) und Photolumineszenz (Anregung durch Absorption von Licht) von Bedeutung. Hierbei kann die Lumineszenz, je nach Natur des angeregten Zustandes, weiter in Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterteilt werden. Die verschiedenen Anregungs- und Relaxationsprozesse lassen sich mit Hilfe eines Jablonski-Diagramms veranschaulichen (Abb. 2.1).^[7]

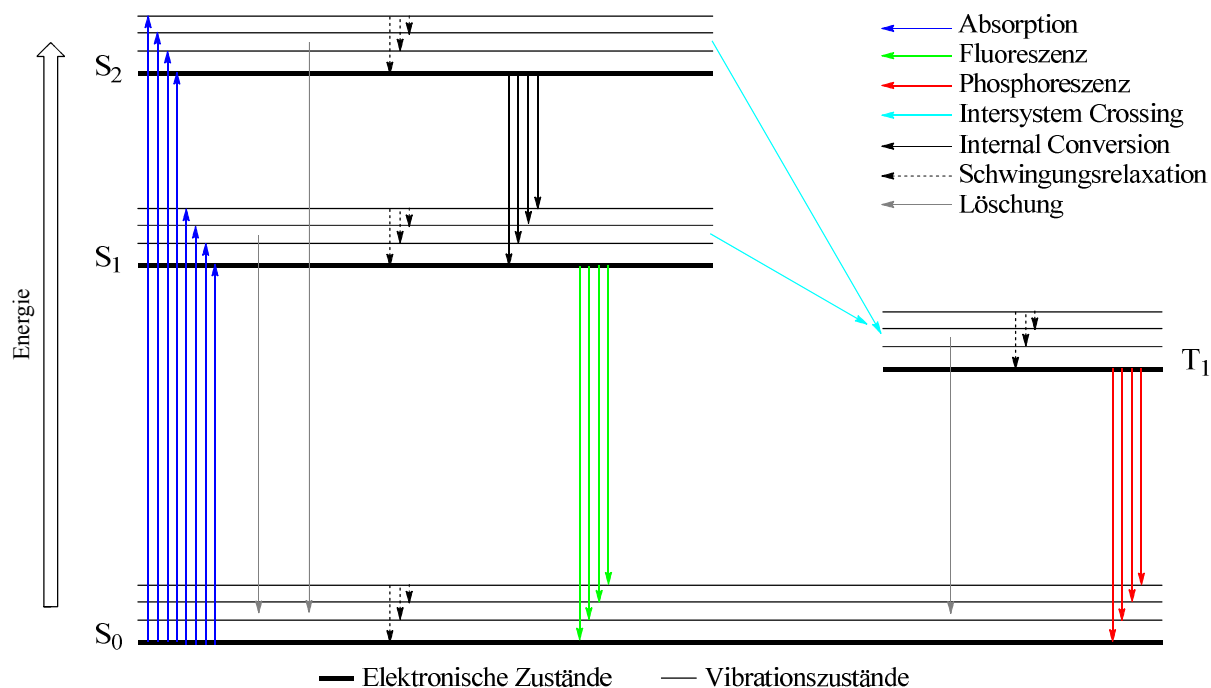


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm.

Da die thermische Energie bei Raumtemperatur nicht ausreicht, um die angeregten Vibrationszustände in signifikantem Maße zu besetzen, erfolgt die Anregung bei Absorption

2. Theoretischer Hintergrund

eines Photons ausschließlich aus dem Vibrationsgrundzustand des elektronischen Singulettgrundzustandes S_0 . Dieser Prozess findet innerhalb weniger Femtosekunden statt, sodass das Kerngerüst des Moleküls aufgrund der Trägheit der Kerne keine Zeit hat auf die Veränderung der Elektronendichteverteilung zu reagieren. Dieses Phänomen ist als Franck-Condon-Prinzip bekannt und man spricht von einem vertikalen Übergang.^[8]

Als eine Folge des Franck-Condon-Prinzips befindet sich ein Fluorophor nach der Absorption normalerweise in einem höheren Vibrationsniveau des ersten oder zweiten elektronisch angeregten Zustandes (S_1 oder S_2). Im Allgemeinen relaxieren Moleküle jedoch innerhalb von Picosekunden in den S_1 -Zustand, was als „Internal Conversion“ bezeichnet wird, und innerhalb des S_1 -Zustandes weiter in den Vibrationsgrundzustand (Schwingungsrelaxation). Die Energie wird hierbei strahlungslos an die Umgebung abgegeben. Da die Umgebung jedoch nicht ohne weiteres in der Lage ist den großen Energiebetrag aufzunehmen, der nötig wäre, um das Molekül wieder in den S_0 -Zustand zu überführen, existiert der angeregte Zustand oft lange genug, um seine Energie auf andere Weise abzugeben. Geschieht dies direkt unter Emission eines Photons, so spricht man von Fluoreszenz. Geht das Molekül zuvor durch „Intersystem Crossing“ (Übergang zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität) in einen Triplettzustand T_1 über, so handelt es sich um Phosphoreszenz. Da Singulett-Triplett-Übergänge quantenmechanisch verboten sind, hat der T_1 -Zustand eine deutlich längere Lebensdauer als der S_1 -Zustand. Fluoreszenz und Phosphoreszenz können daher anhand ihrer Leuchtdauer unterschieden werden, die bei der Fluoreszenz im Bereich von 10^{-9} s - 10^{-6} s liegt, wohingegen sich die Phosphoreszenz über einen deutlich längeren Zeitraum von 10^{-4} s - 10^2 s erstrecken kann.

Ebenfalls als Folge des Franck-Condon-Prinzips gelangt ein Teilchen unmittelbar nach der Emission zunächst in ein höheres Vibrationsniveau des S_0 -Zustandes. Die Schwingungsstruktur, also die Übergänge in die einzelnen Vibrationsniveaus, ist jedoch sowohl für Absorptions- als auch Emissionsspektren meistens aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sowie Überlagerung benachbarter Banden nicht aufgelöst.^[9]

2.1.2 Stokes-Verschiebung

Im Allgemeinen erscheint das Emissionsspektrum im Vergleich zum Anregungsspektrum bathochrom (zu größeren Wellenlängen) verschoben. Die Differenz zwischen Anregungs- und Emissionsmaximum (beides in cm^{-1}) wird als „Stokes-Verschiebung“ bezeichnet. Sehr häufig wird in der Literatur an Stelle des Anregungsmaximums das Absorptionsmaximum

2. Theoretischer Hintergrund

verwendet, da diese Werte in den meisten Fällen im Rahmen der Messungenauigkeit identisch sind. Ausnahmen bilden Systeme, in denen das Absorptionsspektrum durch Übergänge in nicht lumineszierende Zustände dominiert ist. Der Energie-Verlust, der die Stokes-Verschiebung bedingt, kann sich aus verschiedenen Faktoren zusammensetzen:^[7]

- 1) Generell tritt Schwingungsrelaxation in den Vibrationsgrundzustand sowohl nach der Anregung als auch nach der Emission auf.
- 2) Veränderungen der Molekülgeometrie als Folge der Anpassung an die veränderte Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand.
- 3) Intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. Protonentransfer, Bildung von Exciplexen und Excimeren).
- 4) Reorganisation von Lösungsmittelmolekülen als Folge der Anpassung an ein verändertes Dipolmoment im angeregten Zustand (Solvenz-Relaxation).

Letzteres Phänomen kann Aufschlüsse über Polaritätsunterschiede zwischen den an einem Übergang beteiligten Zuständen liefern und wird daher im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

2.1.3 Solvatochromie

Der Begriff „Solvatochromie“ bezeichnet die Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsspektren von Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Dabei kann zwischen spezifischen und allgemeinen Solvenz-Wechselwirkungen unterschieden werden. Die spezifischen Solvenz-Wechselwirkungen sind sehr vielfältig, hängen stark von der chemischen Beschaffenheit des Chromophors sowie des Lösungsmittels ab und beeinflussen die elektronische Struktur des Grund- und/oder des angeregten Zustandes. Als einfache Beispiele seien Wasserstoff-Brückenbindungen, Säure-Base-Reaktionen oder π - π -Wechselwirkungen genannt.^[7]

Als allgemeine Solvenz-Wechselwirkungen gelten die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und seiner Lösungsmittel-Umgebung. Befindet sich ein polares Molekül in einem polaren Lösungsmittel, so richten sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle entsprechend seines Dipolmoments aus und stabilisieren somit den Zustand des Moleküls.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip verändern Atomkerne aufgrund ihrer Trägheit ihre Position während der Absorption nicht. Folglich befindet sich ein Chromophor unmittelbar nach der Absorption in einer Lösungsmittel-Umgebung, die durch Wechselwirkungen mit dem Grundzustand geprägt ist. Im Normalfall existiert der angeregte Zustand lange genug, dass

2. Theoretischer Hintergrund

sich die Lösungsmittel-Hülle an das veränderte Dipolmoment anpassen kann, wodurch dieser Zustand energetisch abgesenkt wird. Im Gegenzug dazu ist der Grundzustand, der unmittelbar nach der Emission erreicht wird, destabilisiert, da seine Umgebung nun durch den angeregten Zustand geprägt ist. Daraus resultiert eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, die sich experimentell in einer Vergrößerung der Emissionswellenlänge und damit auch der Stokes-Verschiebung bemerkbar macht. Dieser Effekt hängt von der Differenz der Dipolmomente des angeregten Zustandes μ_A und des Grundzustandes μ_G , dem sogenannten Übergangsdipolmoment, ab und nimmt mit der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels zu. Die Orientierungspolarisation Δf dient als Maß für die Polarität und berücksichtigt sowohl das statische Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle als auch die Polarisierbarkeit ihrer Elektronenhüllen. Sie lässt sich aus der Dielektrizitätskonstante ϵ und dem Brechungsindex n wie folgt berechnen:^[7]

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (1)$$

In den meisten Fällen gilt $\mu_A > \mu_G$, sodass der S_1 -Zustand stärker durch polare Lösungsmittel stabilisiert wird als der S_0 -Zustand. Dementsprechend wird die Emission mit steigender Lösungsmittel-Polarität bathochrom verschoben und man spricht von positiver Solvatochromie. Negative Solvatochromie, also eine hypsochrom (zu kleineren Wellenlängen) verschobene Emission, tritt für den umgekehrten Fall ($\mu_A < \mu_G$) auf, da hier der Grundzustand stärker abgesenkt wird (Abb. 2.2).^[10]

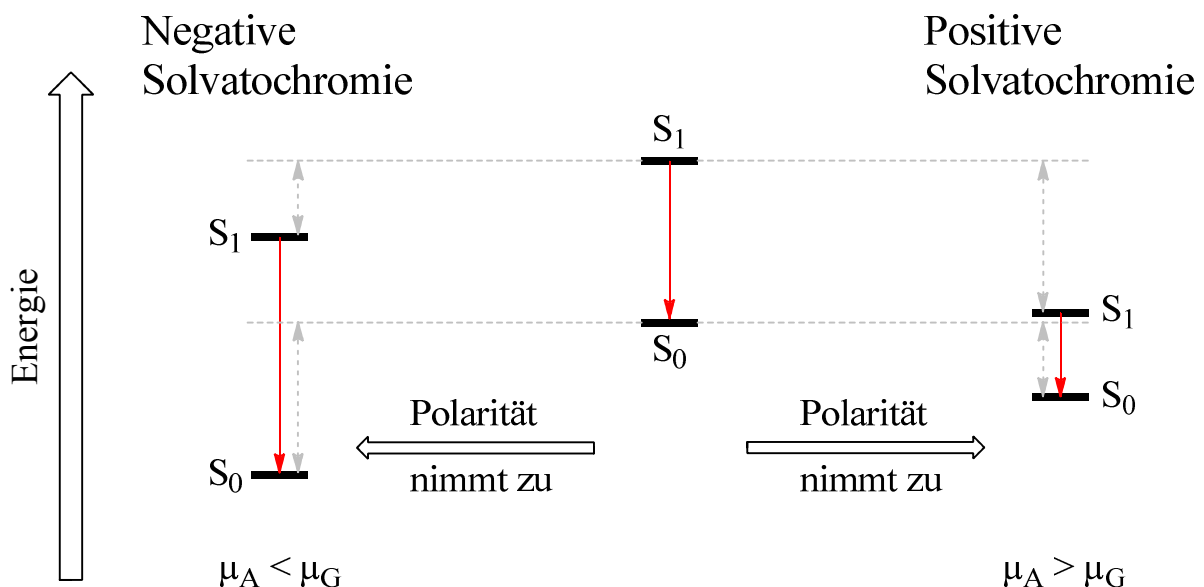


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Lösungsmittelpolarität.

2. Theoretischer Hintergrund

Wird die Emission eines Chromophors in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen, so kann das Übergangsdipolmoment $\mu_A - \mu_G$ mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung berechnet werden:^[7,11,12]

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_F = \Delta f \cdot \frac{2}{hc a^3} \cdot (\mu_A - \mu_G)^2 + \text{Konstante} \quad (2)$$

$\Delta\nu$ = Stokes-Verschiebung

ν_A = Anregungsmaximum (in cm^{-1})

ν_F = Emissionsmaximum (in cm^{-1})

h = Planck'sches Wirkungsquantum

c = Lichtgeschwindigkeit

a = Onsager-Radius^[13]

Hierbei gelten allerdings unter anderem die folgenden Annahmen:

- 1) Das Chromophor nimmt ein kugelförmiges Volumen mit dem Radius a (Onsager-Radius) ein.
- 2) Es liegen keine spezifische Solvenz-Wechselwirkungen vor.
- 3) Die Vektoren μ_A und μ_G zeigen in die gleiche Richtung.

Werden die Stokes-Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die Orientierungspolarisation aufgetragen, so kann nach Gleichung (2) das Übergangsdipolmoment aus der Steigung der Regressionsgerade berechnet werden.

Die Differenz zwischen den Stokes-Verschiebungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln wird als solvatochrome Verschiebung bezeichnet.

Absorptionsspektren sind meist weniger anfällig für die Art von Solvatochromie, die durch allgemeine Solvenz-Wechselwirkungen bedingt ist, da hier die Reorganisation von Lösungsmittelmolekülen keine Rolle spielt (siehe oben).^[7] Lediglich bei Molekülen mit einem hohen Dipolmoment im Grundzustand, bei denen während der Absorption Ladungsdichte entgegen des elektrischen Feldes der Lösungsmittel-Hülle verschoben werden muss, wird hierfür mit steigender Lösungsmittel-Polarität mehr Energie benötigt.^[14,15] Die Absorption wird somit hypsochrom verschoben. Fehlende Solvatochromie in der Absorption heißt demnach entweder, dass der Grundzustand unpolar ist, oder, dass die Dipolmomente des Grundzustandes und des unmittelbar erreichten angeregten Zustandes näherungsweise gleich sind.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1.4 Quantenausbeuten und Fluoreszenz-Löschung

Die Quantenausbeute eines Fluorophors ist das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Sie kann prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden. Zum Einen kann sie durch einen Vergleich mit einer Referenz-Substanz, deren Quantenausbeute bekannt ist und die unter gleichen Bedingungen vermessen wurde, ermittelt werden.^[16] In diesem Fall spricht man von der relativen Quantenausbeute Φ_{rel} . Zum Anderen lassen sich Absorptions- und Emissionsspektren beispielsweise mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel integrieren und anschließend zueinander ins Verhältnis setzen.^[17] Dadurch erhält man die absolute Quantenausbeute Φ_{abs} . Durch letztere Methode lassen sich auch Quantenausbeuten von Festkörper bestimmen.

Prozesse die zur Verringerung der Emissionsintensität und damit der Quantenausbeute führen werden als Lösch-Prozesse bezeichnet (engl. „Quenching“). Häufig sind hierbei intermolekulare Wechselwirkungen involviert, wobei meistens die Energie vom Fluorophor auf andere Teilchen übertragen wird. Diese wiederum werden strahlungslos desaktiviert, das heißt die Energie wird in Vibrations- und Rotationsenergie umgewandelt. Dies kann aber auch direkt innerhalb des Fluorophors geschehen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür nimmt mit steigender Emissionswellenlänge zu. Dieser Zusammenhang ist in der Literatur unter dem Begriff „Energy Gap Law“ zu finden.^[7,18,19]

Durch Restriktion von intramolekularen Rotationsprozessen lassen sich diese als mögliche Wege zur strahlungslosen Desaktivierung blockieren. Die Quantenausbeute kann somit gesteigert werden. Dies kann durch Aggregation der Fluorophore (sofern dies nicht zu strahlungslos desaktivierenden π - π -Wechselwirkungen führt) oder auch durch Fixierung der molekularen Konformation durch chemische Modifikation geschehen.^[20-22]

2.2 1,3,2-Diazaborole

1,3,2-Diazaborole (**I**) sind ungesättigte Bor-Stickstoff-Heterocyclen, die isoelektronisch zum Cyclopentadienid-Anion (**II**) und zum Pyrrol (**III**) sind und sich formal von Letzterem durch Austausch einer C=C-Einheit durch eine B-N-Einheit ableiten (Abb. 2.3).^[23,24]

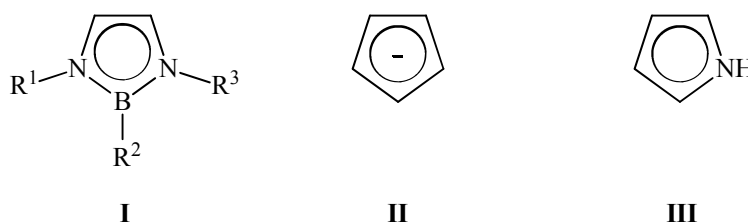


Abbildung 2.3: Isoelektronische Strukturen von 1,3,2-Diazaborolen (**I**), dem Cyclopentadienid-Anion (**II**) und Pyrrol (**III**).

2. Theoretischer Hintergrund

2.2.1 Synthese und Reaktivität von monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen

Derzeit existieren im Wesentlichen drei unterschiedliche Synthesewege für diese Substanzklasse (Abb. 2.4). Die katalytische Dehydrierung von 1,3,2-Diazaborolidinen **IV** lässt sich anwenden sofern diese gesättigten heterocyclischen Vorstufen zugänglich sind und keine funktionellen Gruppen tragen, die unter den benötigten Reaktionsbedingungen zu Zersetzung führen. Diese Methode wurde 1973 von MERRIAM und NIEDENZU zur Synthese des ersten 1,3,2-Diazaborols genutzt.^[25] Einige Monate später entwickelten WEBER und SCHMID eine alternative Syntheseroute basierend auf der Reduktion von 2-halogenfunktionalisierten 1,3,2-Diazaboroliumsalsen **VI** mit Natriumamalgam.^[26] Die dafür benötigten Boroliumsalsen sind durch Reaktion der entsprechenden 1,4-Diazabutadiene **V** mit Organobordihalogeniden und Bortrihalogeniden zugänglich. Dieser Synthesewege wurde für die Darstellung einer Vielzahl von 1,3,2-Diazaborolen mit unterschiedlichen Substitutionsmustern angewandt.^[26-35] Durch Cyclocondensation von 1,4-Diazabutadienen **V**, die zunächst zu ihrem Dilithiumsals reduziert wurden, mit Bortrihalogeniden lassen sich 1,3,2-Diazaborole in einem Syntheseschritt erhalten.^[28,29]

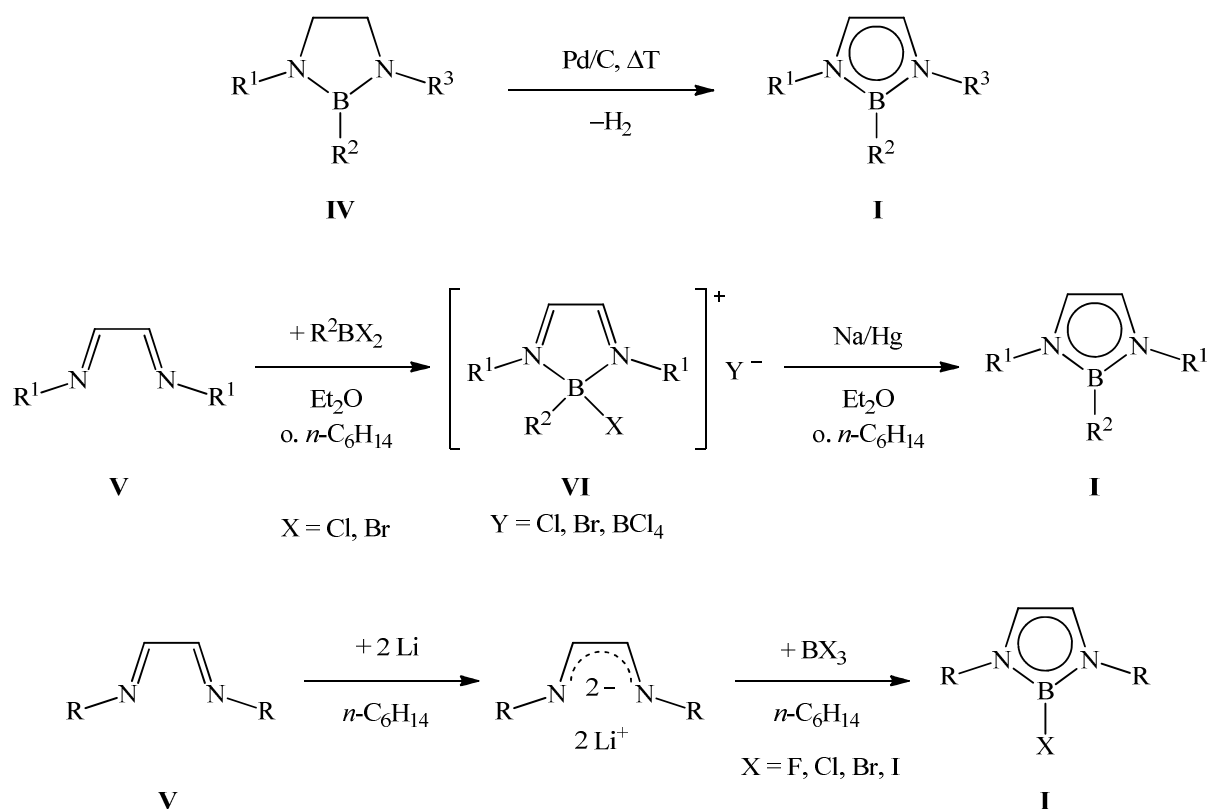


Abbildung 2.4: Synthesewege für 1,3,2-Diazaborole.

Den wichtigsten Reaktionstyp von 1,3,2-Diazaborolen stellen Substitutionsreaktionen am Bor-Atom dar (Abb. 2.5). Hierbei haben sich 2-Halogen-1,3,2-diazaborole, welche am Bor-Atom eine gute Abgangsgruppe tragen, als besonders geeignete Ausgangsverbindungen

2. Theoretischer Hintergrund

erwiesen. Sie lassen sich auf einfachem Wege mit einer Vielzahl von Nucleophilen umsetzen. Beispielsweise führt die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid zu Hydrodiazaborolen **VII**,^[30,36] mit Silbercyanid erhält man Cyanodiazaborole **VIII**,^[29-31,35] Lithiumorganyle führen zu Alkyl- bzw. Aryldiazaborolen **IX** und Aminolyse mit Ammoniak und primären Aminen liefert Aminodiazaborole **X**.^[30,37] Alkoxydiazaborole **XI** werden durch Etherspaltung sowie durch Reaktion mit Alkoholaten erhalten und Hydrolyse führt zur Bildung von Bis(diazaborolyl)oxanen **XII**.^[38,39] Diazaborolylsulfane **XIII** sind durch Umsetzung mit Alkylthiolaten zugänglich.^[39]

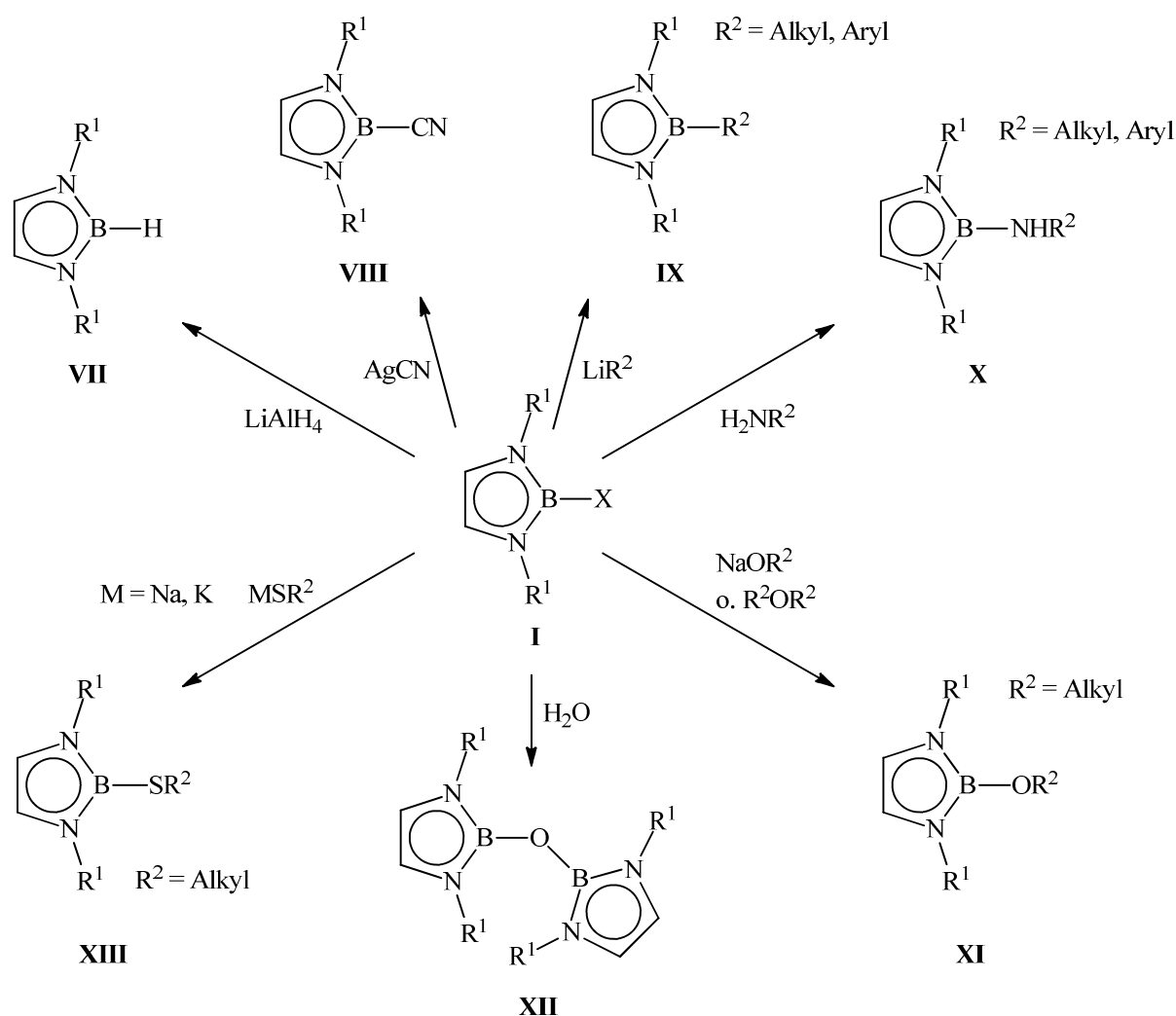


Abbildung 2.5: Reaktion von 2-Halogen-1,3,2-diazaborolen mit verschiedenen Nucleophilen.

2.2.2 Synthese und Reaktivität von 1,3,2-Benzodiazaborolen

Eine weitere besonders wichtige Klasse von Diazaborolen stellen die 1,3,2-Benzodiazaborole dar, die sich von den monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen durch ein erweitertes π -System am C=C-Baustein des heterocyclischen Grundgerüsts unterscheiden. Der unsubstituierte Grundkörper **XIV** wurde 1964 von GOUBEAU aus *o*-Phenylendiamin-Hydrochlorid und

2. Theoretischer Hintergrund

Natriumborhydrid hergestellt.^[40] Weitere 1,3,2-Benzodiazaborole wurden durch Cyclokondensation von *o*-Phenylendiamin **XV** mit Dichlorphenylboran,^[41,42] Trimethylboran,^[43] Tris(dimethylamino)boran^[44] und Dibrommethylboran^[45] in Gegenwart von Natriumhydrid sowie mit Arylboronsäuren^[46,47] synthetisiert (Abb. 2.6).

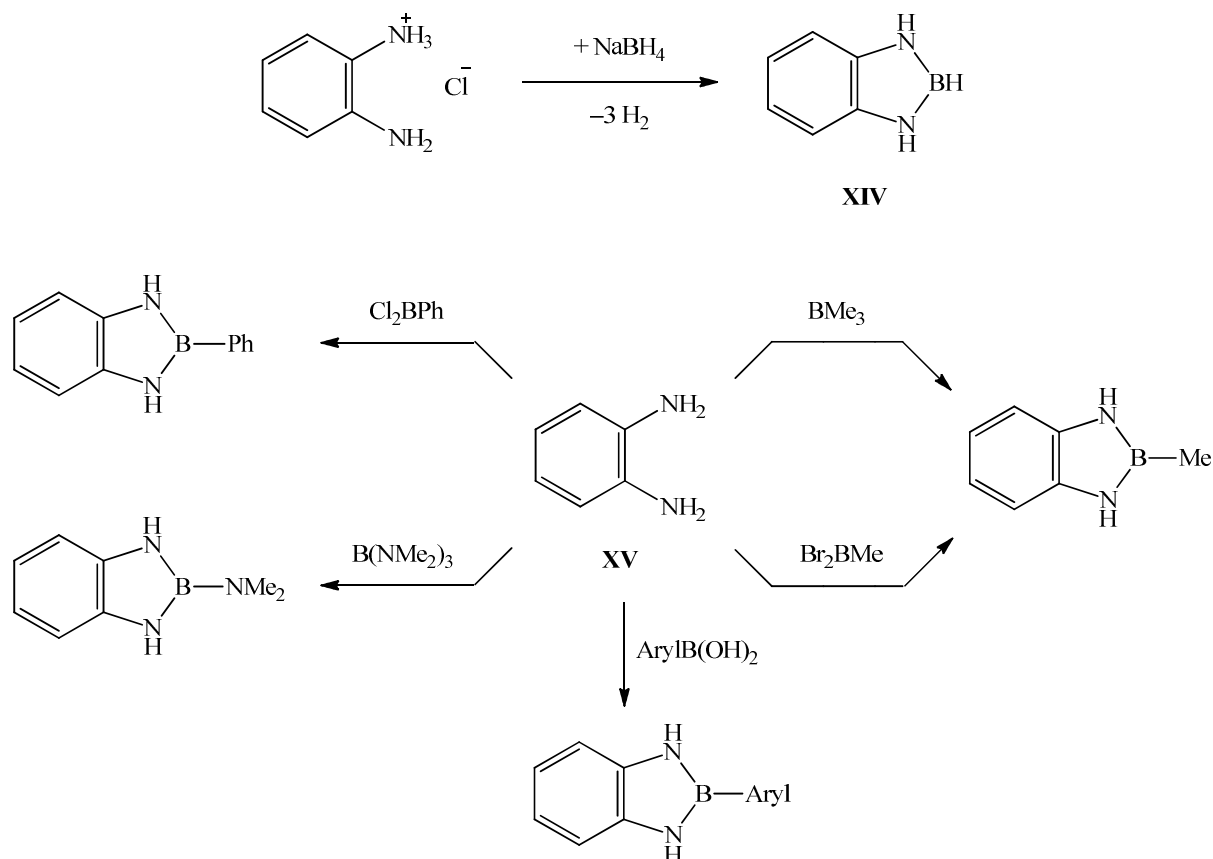


Abbildung 2.6: Synthesen von 1,3,2-Benzodiazaborolen.

Als Ausgangsverbindungen für Substitutionsreaktionen am Bor-Atom sind diese Verbindungen jedoch ungeeignet, da sie über acide NH-Funktionen und über schlechte Abgangsgruppen am Bor-Atom verfügen. Diese Probleme lassen sich durch den Einsatz der *N,N'*-disubstituierten 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole **XVIIa-c** umgehen. Die Verbindungen **XVIIa,b** sind in guten Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden *N,N'*-disubstituierten *o*-Phenylendiamin-Derivate **XVIa,b** mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid zugänglich (Abb. 2.7).^[48,49]

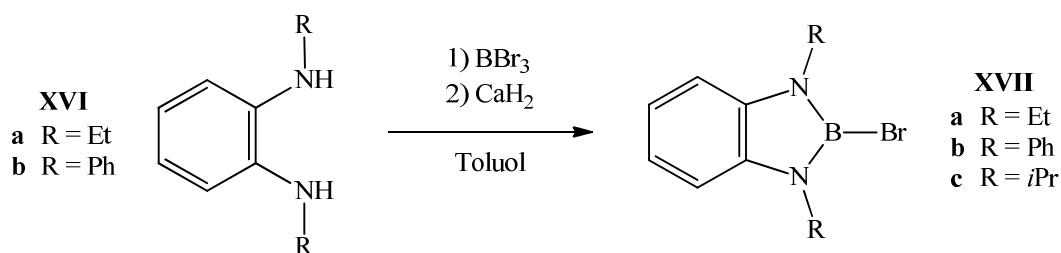


Abbildung 2.7: Synthese von 2-Brom-1,3,2-Benzodiazaborolen.

2. Theoretischer Hintergrund

Eine Synthesevorschrift für Verbindung **XVIIc** wurde zwar bislang nicht online veröffentlicht, jedoch wurde sie erfolgreich von NÖTH *et al.* mit einer Reihe von Nucleophilen auf Basis von Elementen der vierten Hauptgruppe zur Reaktion gebracht (Abb. 2.8).^[50]

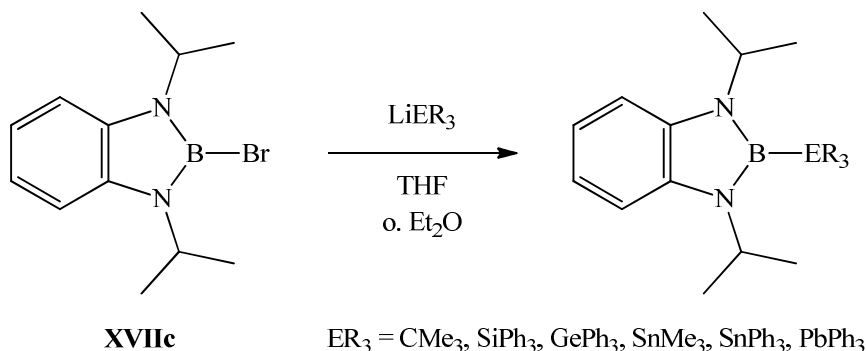


Abbildung 2.8: Substitutionsreaktionen an 2-Brom-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (**XVIIc**).

XVIIa,b wurden im Arbeitskreis WEBER mit diversen N- und C-Nucleophilen umgesetzt, wobei sich besonders die Reaktion mit Lithiumorganylen als wichtiger synthetischer Zugang zu benzodiazaborolyl-funktionalisierten π -Systemen herausgestellt hat (Abb. 2.9).^[15,33,48,49,51-56]

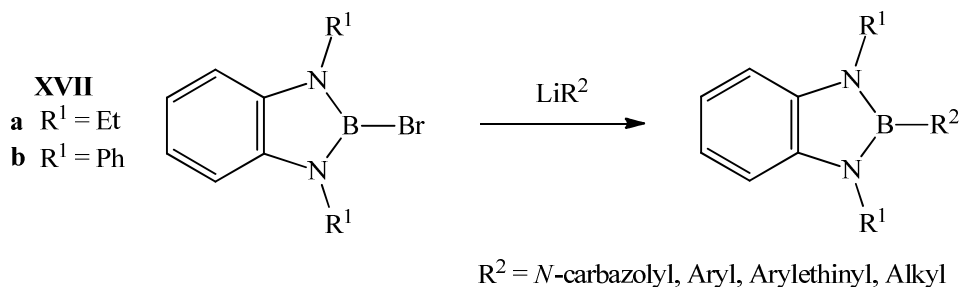


Abbildung 2.9: Reaktion von **XVIIa,b** mit N- und C-Nucleophilen.

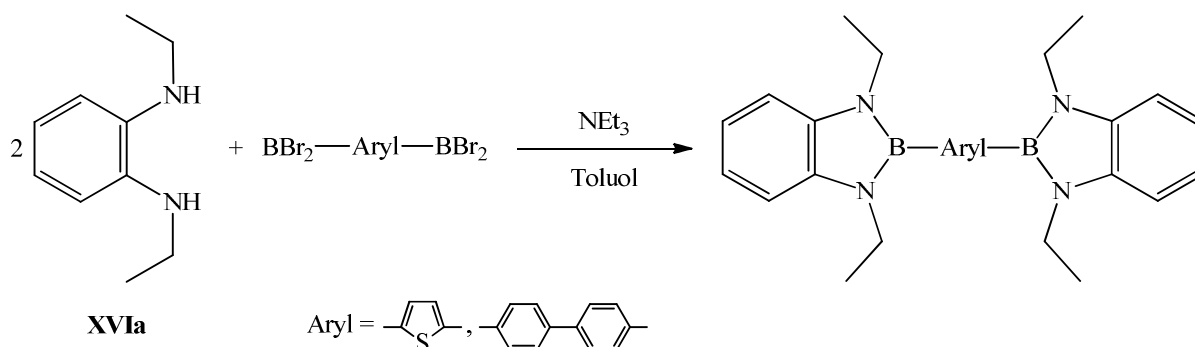


Abbildung 2.10: Alternative Syntheseroute für benzodiazaborolyl-funktionalisierte π -Systeme.

2. Theoretischer Hintergrund

An dieser Stelle sei erwähnt, dass derartige Moleküle auch durch Cyclokondensation von *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin (**XVIa**) mit Bis(dibromboryl)arenen in Gegenwart von Triethylamin erhalten wurden (Abb. 2.10).

2.2.3 Strukturmerkmale von 1,3,2-Diazaborolen

Das wichtigste Strukturmerkmal von 1,3,2-Diazaborolen ist die Planarität des 6π -Elektronen-Heterocyclus, die durch zahlreiche Einkristall-Röntgenstruktur-Analysen belegt ist. Die BN-Bindungslängen monocyclischer 1,3,2-Diazaborole variieren im Bereich von 1.40 Å - 1.46 Å, was mit einer Bindungsordnung von ca. 1.5 im Einklang steht.^a Ein Vergleich mit der Struktur des isoelektronischen Pyrrols (**III**) zeigt, dass der Austausch einer C=C-Einheit durch einen BN-Baustein zu einer Aufweitung der endocyclischen CN-Bindungen von 1.37 Å auf bis zu 1.42 Å in 1,3,2-Diazaborolen führt. Im Gegenzug ist die CC-Bindung der Bor-Stickstoff-Heterocyclen mit 1.31 Å - 1.36 Å kürzer als die C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ -Bindungen im Pyrrol (1.382 Å).^[57] Diese Differenzen lassen sich als Hinweis auf eine geringere Delokalisation der π -Elektronen in 1,3,2-Diazaborolen im Vergleich zum Pyrrol interpretieren.^[23,24]

Die endocyclischen BN- und CN-Abstände der 1,3,2-Benzodiazaborole erstrecken sich praktisch über den gleichen Bereich wie bei den monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen.^a Die CC-Bindungen der Borolringe sind jedoch mit 1.38 Å - 1.42 Å deutlich länger.

2.2.4 Redox-Chemie von 1,3,2-Diazaborolen

Cyclovoltammetrische Studien an einer Reihe von monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen sowie an 1,3,2-Benzo- und 1,3,2-Pyridodiazaborolen ergaben, dass alle untersuchten Verbindungen irreversibel oxidiert werden können.^[32,33,47,58,59] Die Oxidationspotentiale variierten hierbei stark in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster und wurden im Bereich von -0.29 V - 0.87 V, bezogen auf das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar, gefunden. Die chemische Oxidation der monocyclischen 1,3,2-Diazaborole **XVIIIa-d** mit Nitrosoniumhexafluorophosphat führte zu 1,3,2-Diazaboroliumsalzen **XIXa-d** und im Fall von **XVIIIe,f** zu Ringöffnung (Abb. 2.11).^[58]

^a Die hier angegebenen Bindungslängen ergaben sich aus einer Suche in der CCDC-Datenbank unter Berücksichtigung von 44 Strukturen von monocyclischen 1,3,2-Diazaborolen bzw. 36 Strukturen von 1,3,2-Benzodiazaborolen. *B*-Borolyl-Komplexe von Lithium, Magnesium und Übergangsmetallen wurden hierbei nicht miteinbezogen.

2. Theoretischer Hintergrund

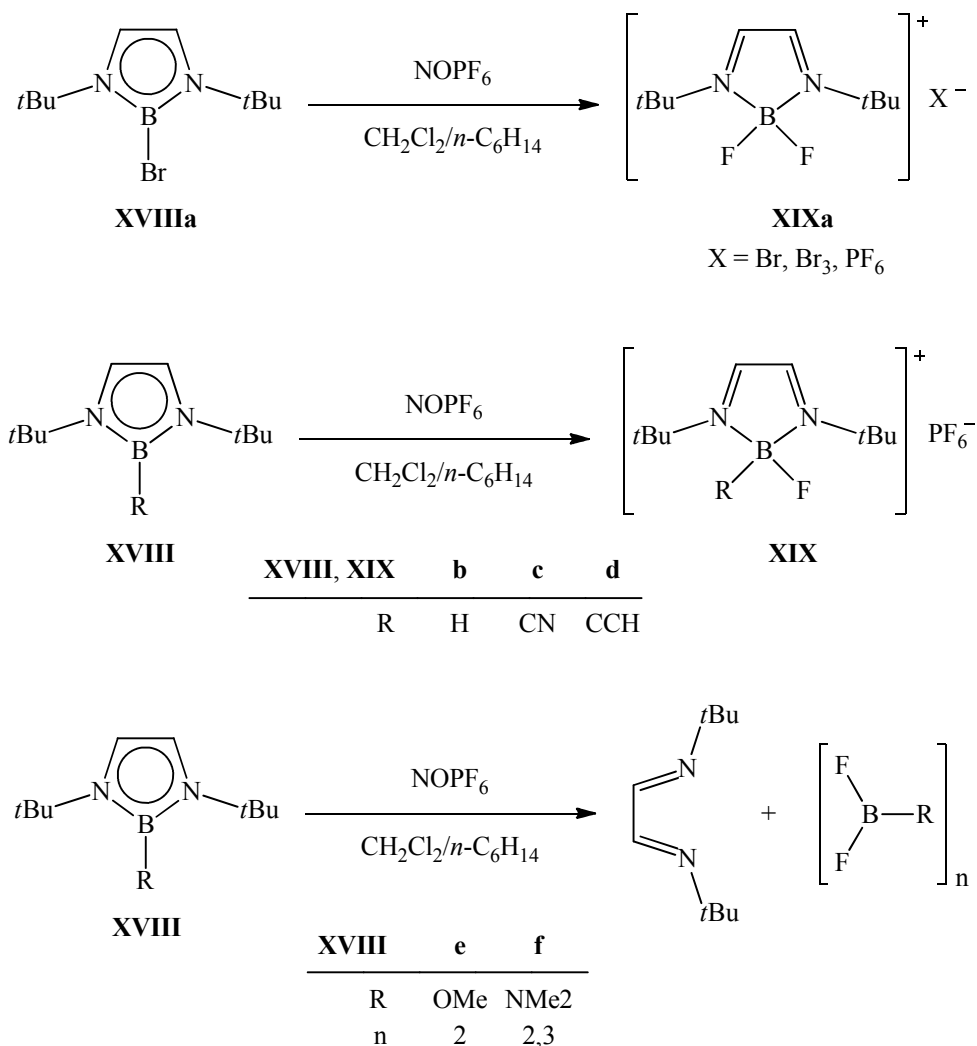


Abbildung 2.11: Chemische Oxidation von 1,3,2-Diazaborolen.

Reduktionswellen wurden im cyclovoltammetrisch zugänglichen elektrochemischen Fenster nicht beobachtet. Durch Reduktion des Bromborols **XX** mit Lithiumnaphthalinid in THF oder DME bei -45 °C konnte jedoch 2006 das entsprechende Boryllithium **XXI** erhalten werden (Abb. 2.12).^[60] Zahlreiche vorrangegangene Versuche zur Reduktion von 1,3,2-Diazaborolen mit Natrium und/oder Kalium bei Raumtemperatur lieferten Solvolys- und Dimerisierungsprodukte.^[39,48]

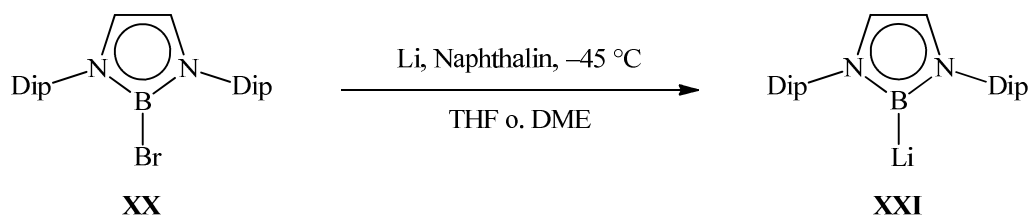


Abbildung 2.12: Boryllithium-Synthese.

2. Theoretischer Hintergrund

Für detailliertere Informationen bezüglich Synthese, Struktur, Eigenschaften und Reaktivität von 1,3,2-Diazaborolen sei an dieser Stelle auf Übersichtsartikel verwiesen.^[23,24]

2.2.5 Photophysikalische Eigenschaften benzodiazaborolyl-funktionalisierter π -Systeme

Seit einigen Jahren stellen bor-organische π -Systeme, aufgrund von potentiellen Anwendungen im Bereich opto-elektronischer Bauelemente, ein wichtiges Forschungsfeld dar.^[61,62] Besonders sperrig substituierte Triarylborane, in denen das dreifach koordinierte Bor-Atom sterisch vor dem Angriff von Nucleophilen geschützt ist, sind auf diesem Gebiet von großer Bedeutung. Konjugation des leeren $2p_z$ -Orbitals am Bor-Zentrum mit angebondenen π -Systemen führt in diesen Verbindungen zu einer energetischen Absenkung des LUMOs, was wiederum rotverschobene Absorptions- und Emissionsmaxima sowie geringe Reduktionspotentiale mit sich bringt. Mittels Cyclovoltammetrie wurde für die Dimesitylboryl-Gruppe (Abb. 2.13), das wohl am häufigsten eingesetzte Strukturmotiv in bor-organischen π -Systemen, eine π -Akzeptorstärke ermittelt, die in etwa der einer Cyano-Gruppe entspricht.^[63]

In scharfem Kontrast dazu haben photophysikalische Studien von WEBER *et al.* an benzodiazaborolyl-funktionalisierten Phenylacetylenen **XXIIa-e** (Abb. 2.14) ergeben, dass die Benzodiazaborolyl-Einheit nicht, wie erwartet, als π -Akzeptor sondern als π -Donor fungiert, dessen Donor-Stärke zwischen der einer Methoxy- und einer Dimethylamino-Gruppe liegt.^[54]

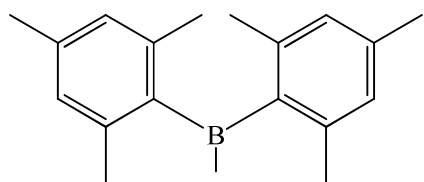


Abbildung 2.13: Dimesitylboryl-Gruppe.

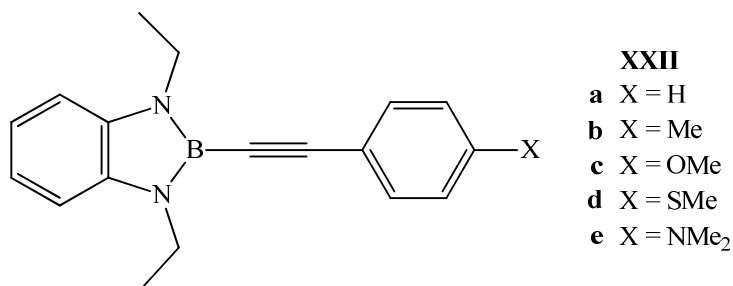


Abbildung 2.14: Photophysikalisch untersuchte 2-Arylalkynyl-1,3,2-benzodiazaborole.

DFT-Rechnungen zufolge befindet sich das HOMO in den meisten benzodiazaborolyl-funktionalisierten π -Systemen größtenteils auf dem Benzodiazaborolyl-Teil und lässt sich als antibindende Wechselwirkung zwischen p-Orbitalen der Ring-Kohlenstoff-Atome und dem bindenden NBN- π -Orbital beschreiben.^[53,55,56,64] In Abbildung 2.15 ist dieses Molekülorbital am Beispiel der Modellverbindung **XXIII** veranschaulicht.

2. Theoretischer Hintergrund

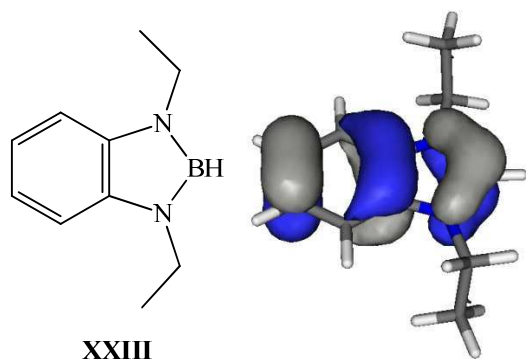


Abbildung 2.15: Modellverbindung **XXIII** und das zugehörige HOMO.

Das LUMO liegt meistens auf dem an das Bor-Atom gebundenen π -System, sodass durch optische Anregung Ladungsdichte vom Borol-Teil auf das π -System verschoben wird. Im Einklang damit wurde bei fast allen benzodiazaborolyl-funktionalisierten π -Systemen eine deutliche positive Solvatochromie bei der Emission beobachtet, was für einen angeregten Zustand spricht, dessen

Polarität höher ist, als die des Grundzustandes. Ausnahmen bilden einige Verbindungen, in denen das π -System Dimethylamino- bzw. Carbazolyl-Funktionen trägt, deren π -Donor-Stärke höher ist als die der Benzodiazaborolyl-Einheit.^[49,54,55] In diesen Fällen befinden sich beide Grenzorbitale auf dem π -System und die Emissionsbanden entsprechen lokalen π - π^* -Übergängen.

Benzodiazaborolyl-funktionalisierte π -Systeme weisen im Allgemeinen deutlich größere Stokes-Verschiebungen als ähnliche Systeme auf, was mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen auf geometrische Veränderungen im angeregten Zustand in Richtung einer chinoiden Struktur innerhalb des Benzodiazaborolyl-Teils zurückgeführt wurde.^[56]

2.3 Dicarba-*closo*-dodecaborane

Dicarba-*closo*-dodecaborane **XXIV** - **XXVI** sind neutrale polyedrische Elektronenmangel-Verbindungen der Zusammensetzung $C_2B_{10}H_{12}$, die sich formal vom dianionischen *closo*-Dodecaborat-Cluster durch Austausch von zwei BH^- -Einheiten gegen CH -Fragmente ableiten lassen.^[65]

2.3.1 Strukturmerkmale von Dicarba-*closo*-dodecaboranen

Je nach Position der beiden Kohlenstoffatome im leicht verzerrten ikosaedrischen Grundgerüst relativ zueinander unterscheidet man zwischen den 1,2-, 1,7- und 1,12-Isomeren, für die im Folgenden die gängigen Trivialnamen *o*-, *m*- und *p*-Carboran verwendet werden (Abb. 2.16).

2. Theoretischer Hintergrund

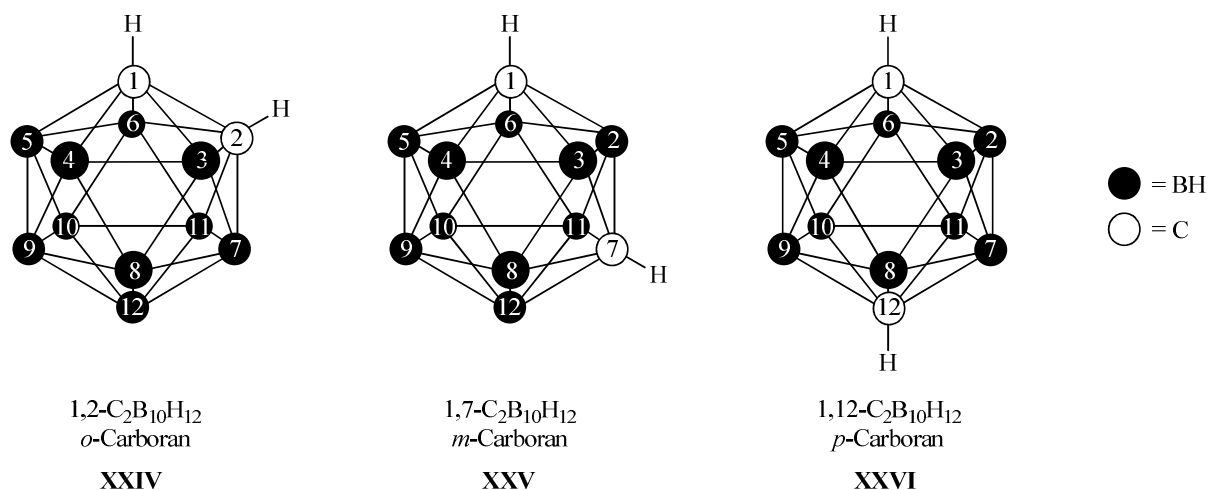


Abbildung 2.16: Idealisierte Strukturen und Atom-Nummerierung der Dicarba-*closo*-dodecaboran-Isomere. Die Verbindungslinien zwischen den Gerüstatomen dienen lediglich zur Beschreibung der Topologie und stellen keine lokalisierten 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen dar.

Die zwölf Gerüststecken werden durch Mehrzentren-Bindungen von insgesamt 26 Gerüstelektronen zusammen gehalten, was gemäß den Wade'schen Regeln mit *closo*-Strukturen im Einklang steht.^[66,67] Diese wurden vielfach experimentell bestätigt. Die BB-Bindungslängen liegen je nach Messmethode und Isomer im Bereich von 1.74 Å - 1.82 Å und schließen damit den für den *closo*-Dodecaborat-Cluster berechneten Wert von 1.787 Å^[68] mit ein.^[65,69-71] Die BC-Bindungen sind mit 1.68 Å - 1.83 Å deutlich länger als im Trimethylboran (1.578 Å).^[72,73] Der CC-Abstand des *o*-Carboran-Clusters variiert stark in Abhängigkeit von den Substituenten an den Kohlenstoff-Atomen. Im *o*-Carboran selbst wurde dieser mit ca. 1.62 Å gemessen.^[70,71] In vielen Derivaten wurden jedoch deutlich größere Werte ermittelt, was zum Einen auf sterische Abstoßung zwischen den Substituenten zum Anderen aber auch auf elektronische Effekte zurück geführt wurde. So sind π -Donor-Substituenten in der Lage dem Cluster zusätzliche Elektronendichte zur Verfügung zu stellen, was durch Aufweitung der CC-Bindung zu einer Geometrieänderung in Richtung einer *nido*-Struktur führt.^[74,75] Die bisher längste CC-Distanz von 2.16 Å wurde in einem *o*-Carboran mit sterisch anspruchsvollen Ferrocenylalkyl-Substituenten gefunden.^[76]

2.3.2 Synthese und Reaktivität von Dicarba-*closo*-dodecaboranen

Die Synthese des unsubstituierten Grundkörpers *o*-Carboran **XXIV** wurde erstmals im Jahre 1963 zusammen mit der Darstellung weitere C,C'-disubstituierter Derivate veröffentlicht.^[77-80] Hierbei wurden verschiedene Acetylene mit *in situ* generierten Lewis-Base-Addukten **XXVII** des *nido*-Decaborans (B₁₀H₁₄) umgesetzt (Abb. 2.17). Diese Methode

2. Theoretischer Hintergrund

wurde vielfach zur Synthese C-substituierter *o*-Carboran-Derivate angewandt, allerdings ist sie auf Acetylene beschränkt, deren Substituenten nicht mit dem Decaboran-Basen-Addukt **XXVII** reagieren.^[81] Als Lewis-Basen haben sich u. a. Acetonitril, Alkylamine und Alkylsulfide bewährt. In einigen neueren Arbeiten haben ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel den Einsatz von Lewis-Basen überflüssig gemacht.^[82,83]

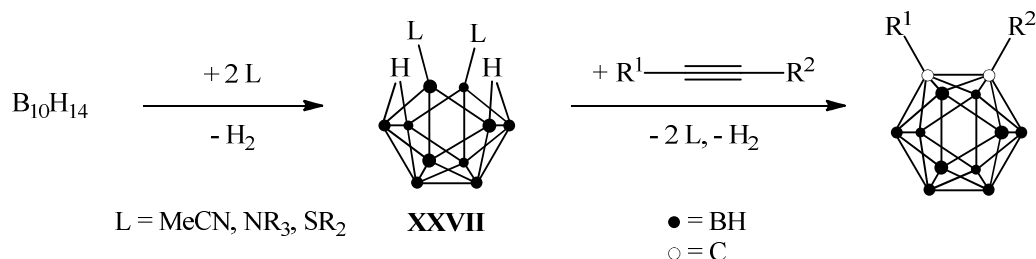


Abbildung 2.17: Synthese von *o*-Carboranen.

o-Carboran beginnt unter Inertgasatmosphäre ab 400 °C zu *m*-Carboran zu isomerisieren und zwischen 600 °C und 700 °C stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den *m*- und *p*-Isomeren ein (Abb. 2.18).^[84-88] Höhere Temperaturen führen zu Zersetzung. Die benötigte Temperatur für den ersten Isomerisierungsschritt lässt sich durch sperrige Substituenten an den Cluster-Kohlenstoff-Atomen deutlich herab setzen.^[89,90]

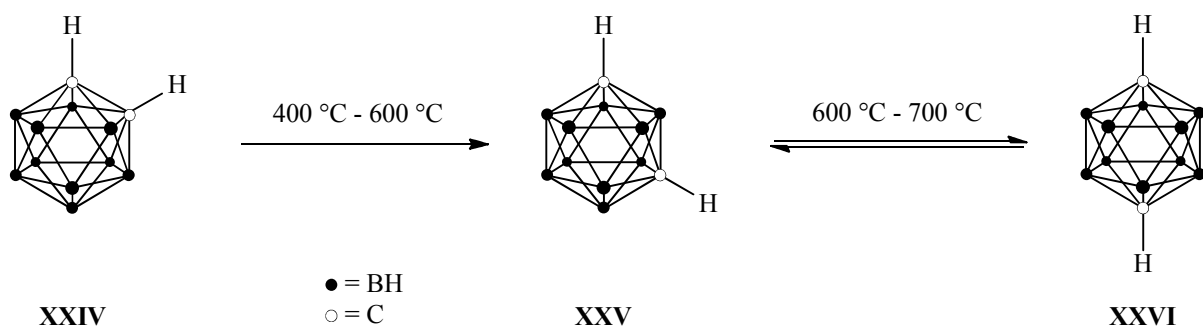


Abbildung 2.18: Thermische Isomerisierung von *o*-Carboran zu den *m*- und *p*-Isomeren.

Die ikosaedrischen Carborane sind praktisch inert gegenüber Oxidationsmitteln und starken Säuren. Starke Lewis-Basen wie Alkoxide, Amine, Fluoride und auch N-heterocyclische Carbene greifen jedoch nucleophil an einem der Bor-Atome in Nachbarschaft zu den Kohlenstoff-Atomen an und führen letztlich zur vollständigen Entfernung dieses Atoms aus dem Cluster-Gerüst.^[91-96] Hierbei werden je nach Carboran-Isomer unterschiedliche Dicarbanido-undecaborat-Ionen gebildet (Abb. 2.19).^[97,98]

2. Theoretischer Hintergrund

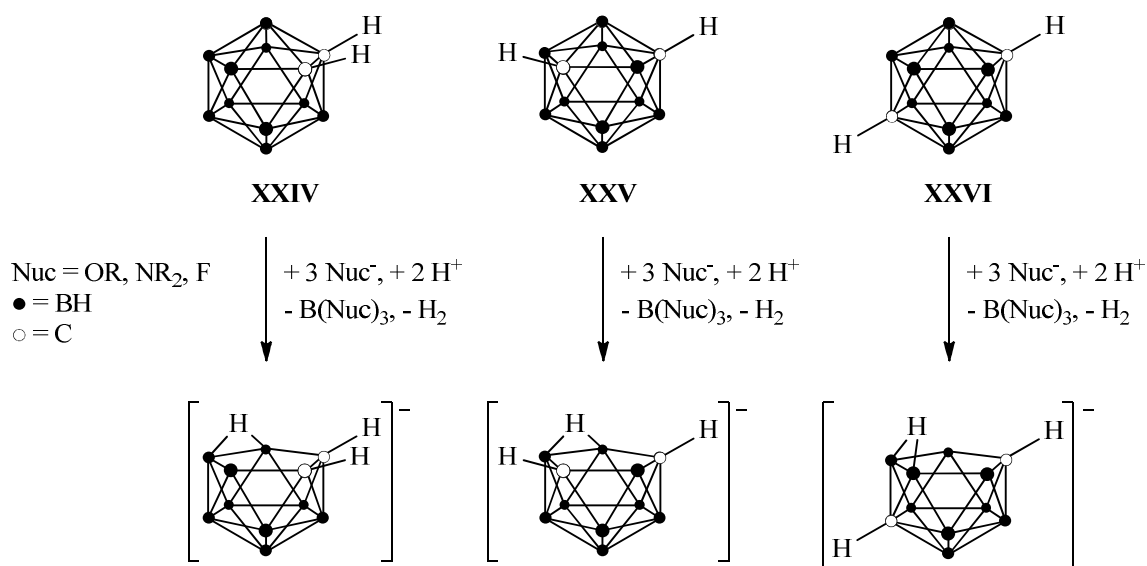


Abbildung 2.19: Deboronierung ikosaedrischer Carborane durch anionische Nucleophile.

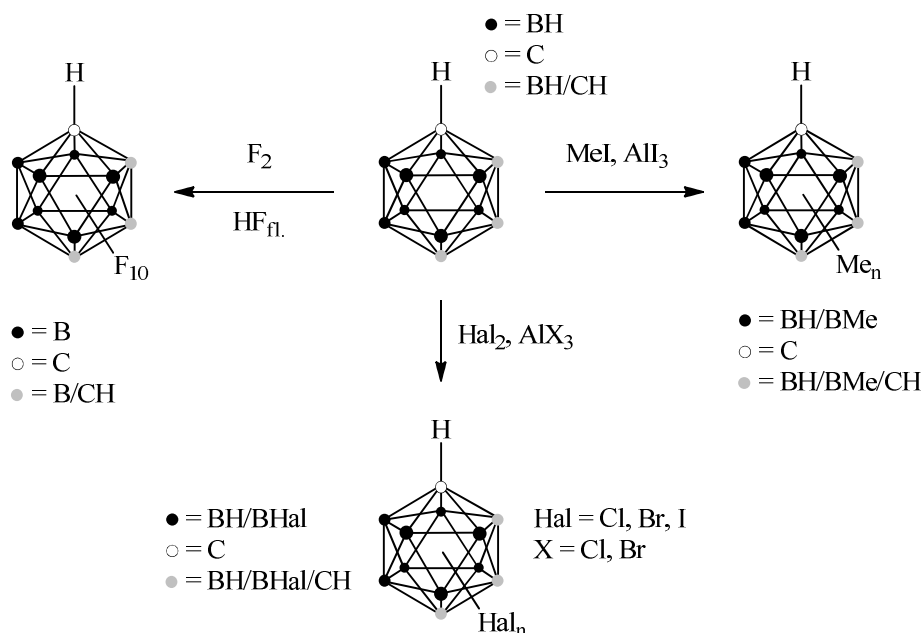


Abbildung 2.20: Elektrophile Substitutionsreaktionen an den Bor-Atomen.

Die Gerüstelektronen gelten als stark delokalisiert, weshalb den ikosaedrischen Carboranen eine gewisse drei-dimensionale Aromatizität zugeschrieben wird.^[99-102] Diese macht sich nicht nur in der bemerkenswerten thermischen Stabilität (vgl. Abb. 2.18), sondern auch in der Reaktivität bemerkbar. So sind die für aromatische Systeme typischen elektrophilen Substitutionsreaktionen auch für *o*-, *m*- und *p*-Carboran bekannt. Beispielsweise sind Halogenierungen^[81,103-106] durch Umsetzung mit den elementaren Halogenen möglich und Methylierungen^[107,108] lassen sich unter Friedel-Crafts-Bedingungen erzielen (Abb. 2.20). Diese Reaktionen finden ausschließlich an den Bor-Atomen statt, da hier die Elektronendichte

2. Theoretischer Hintergrund

höher ist.^[109] Je größer der Abstand zu den Gerüst-Kohlenstoff-Atomen ist, desto höher ist die Elektronendichte und die entsprechenden Positionen werden zuerst substituiert.

Im Gegensatz dazu besitzen die Kohlenstoff-Atome wenig Elektronendichte und üben auf Substituenten eine stark elektronenziehende Wirkung aus.^[73,110,111] Dieser vorwiegend induktive Effekt manifestiert sich zum Beispiel in einer beachtlichen CH-Acidität der unsubstituierten Grundkörper, die es ermöglicht die Cluster durch Deprotonierung mit Basen wie Natriumamid, Grignard-Reagenzien und Lithium-Organyle an ihren Kohlenstoff-Atomen zu metallieren.^[81] Der elektronenziehende Charakter und damit auch die CH-Acidität nehmen in der Reihenfolge *o*- > *m*- > *p*-Carboran ab.^[110]

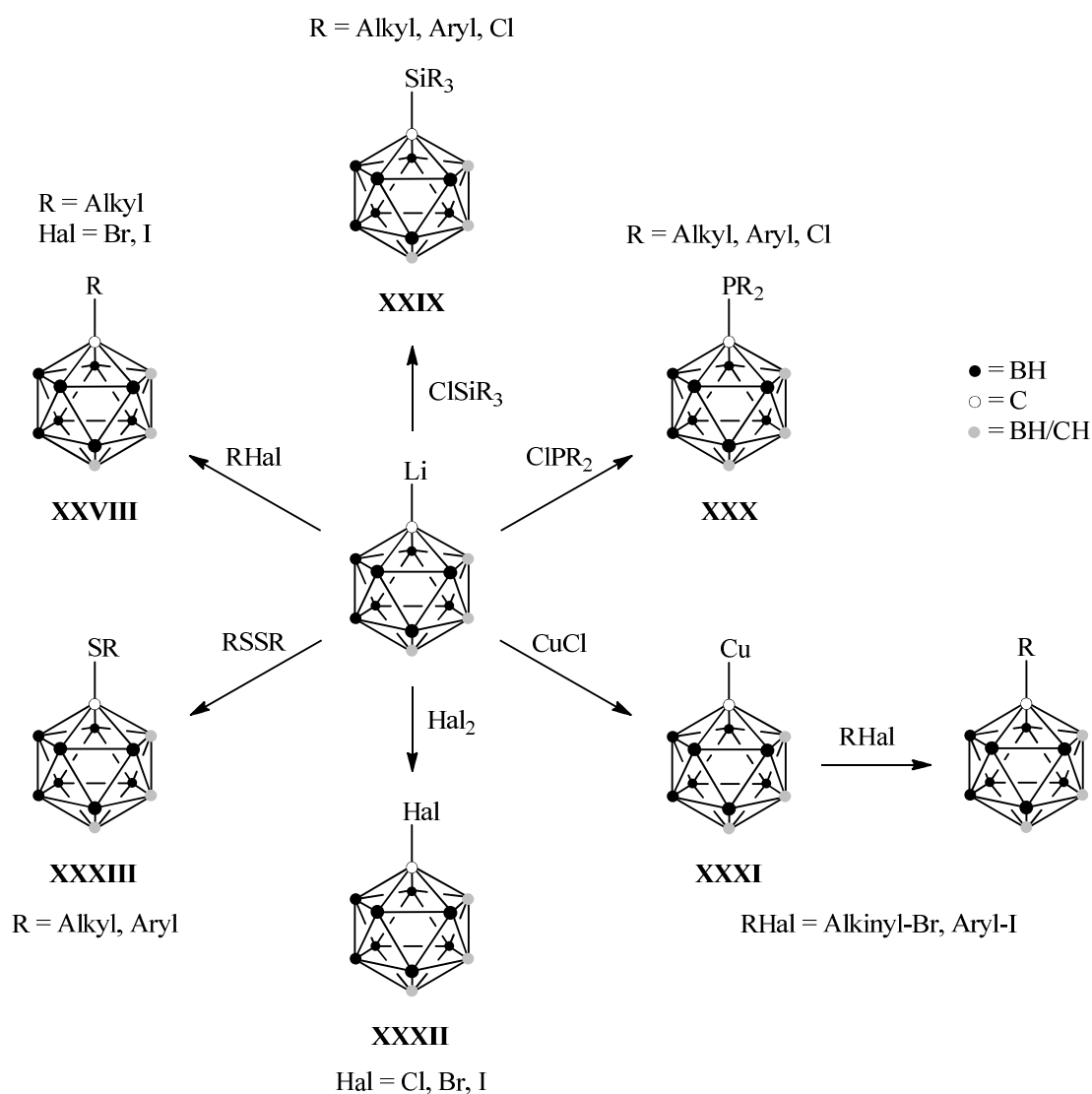


Abbildung 2.21: Reaktionen von C-Lithiocarboranen mit verschiedenen Elektrophilen.

Für Derivatisierungen an den Cluster-Kohlenstoff-Atomen spielen insbesondere die C-Lithiocarborane eine zentrale Rolle. Sie lassen sich problemlos mit einer großen Bandbreite

2. Theoretischer Hintergrund

von Elektrophilen, häufig unter Salzeliminierung, umsetzen (Abb. 2.21).^b Beispielsweise sind C-Alkyl- (**XXVIII**), Silyl- (**XXIX**), und Phosphinocarborane **XXX** durch Reaktion mit Alkyl-, Silyl- bzw. Phosphor(III)halogeniden zugänglich.^[81] Die durch Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid erhaltenen Kupferkomplexe **XXXI** stellen Intermediate bei CC-Kupplungen an den Cluster-Kohlenstoffatomen dar.^[112-115] Elementare Halogene ergeben C-Halogencarborane **XXXII** und Disulfide führen zu Carboranylthioethern **XXXIII**.^[81]

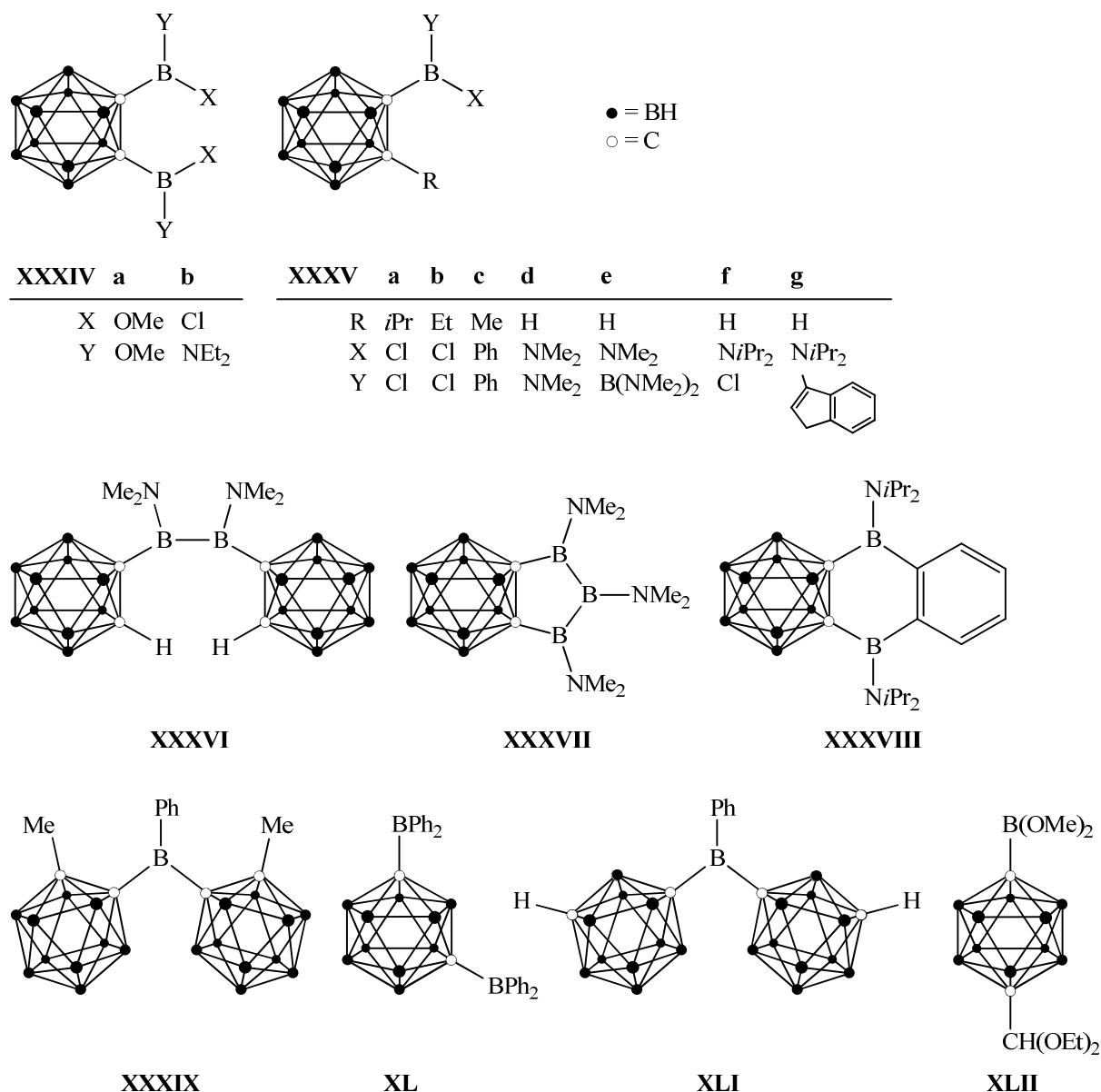


Abbildung 2.22: C-Boryl-funktionalisierte Dicarba-*closo*-dodecaborane.

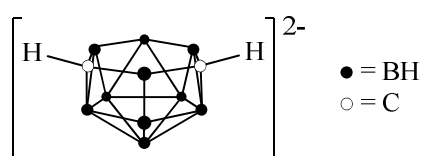
^b An dieser Stelle sei darauf hin gewiesen, dass ein vollständiger Überblick über die Derivat-Chemie der Dicarba-*closo*-dodecaborane den Rahmen dieser Abhandlung bei weitem überschreiten würde. Daher werden hier nur die (aus Sicht des Autors) wichtigsten Reaktionen erwähnt. Für weitere Informationen sei auf eine Reihe von Übersichtswerken verwiesen.^[65,73,81,111]

2. Theoretischer Hintergrund

In Anbetracht der leichten Zugänglichkeit der C-Lithiocarborane und der großen Anzahl der eingesetzten Elektrophile ist bislang überraschend wenig über C-funktionalisierte Carborane mit Substituenten auf Bor-Basis bekannt. Einige C-Borylcarborane **XXXIV** - **XLII** (Abb. 2.22) wurden durch Reaktion der entsprechenden C-Lithiocarborane mit Borsäuretrimethylester (Verbindung **XXXIVa**, **XLII**)^[116] sowie mit Chlorboranen^[117-122] und, im Falle von Verbindung **XXXVd**, auch Bis(dimethylamino)bromboran^[122] erhalten. Strukturell charakterisiert wurden bisher lediglich die C-Borylcarborane **XXXIVb**, **XXXVe-g**, **XXXVII** und **XXXVIII**.^[119,120]

2.3.3 Redox-Chemie von Dicarba-*closo*-dodecaboranen

Alle drei Carboran-Isomere lassen sich mit Alkalimetallen zu ihren Dianionen reduzieren.^[123] Im Falle von *o*- und *m*-Carboran entsteht dabei dieselbe Spezies **XLIII**, deren Oxidation ausschließlich *o*-Carboran liefert. Die Aufnahme von zwei Elektronen führt durch Öffnung



XLIII

Abbildung 2.23: Idealisierter Strukturvorschlag für das Dianion **XLIII**.

des ikosaedrischen Käfigs zur Ausbildung von *nido*-Strukturen, die in Lösung dynamisch sind.^[124,125]

Hierbei bilden die beiden Kohlenstoff-Atome zusammen mit vier Bor-Atomen eine näherungsweise ebene Fläche (Abb. 2.23). Das aus *p*-Carboran erhaltene Dianion wird durch Oxidation in *m*-Carboran transformiert und muss demnach eine andere Struktur besitzen.^[123]

Einigen cyclovoltammetrischen Studien zufolge kann es bei der elektrochemischen Reduktion von *o*-Carboran und seinen monosubstituierten Derivaten unter bestimmten Bedingungen zur Spaltung der CH-Bindungen am Cluster kommen.^[126-128] C,C'-Disubstituierte *o*-Carborane lassen sich aber im Allgemeinen reversibel reduzieren (sofern die Substituenten elektrochemisch inert sind).

Während zahlreiche Beispiele für Boran- und Heteroboran-Cluster mit n Gerüst-Ecken-Atomen und $2n+2$ (*closo*-Struktur), $2n+4$ (*nido*-Struktur) und $2n+6$ (*arachno*-Struktur) Gerüstelektronen in den Standardlehrbüchern der anorganischen Chemie zu finden sind, ist vergleichsweise wenig über Cluster mit ungeraden Gerüstelektronenzahlen bekannt. Dieses Gebiet wurde 2007 von FOX und LOW *et al.* und 2011 von WELCH *et al.* erweitert.^[129,130] Die Cyclovoltammogramme von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran und einigen seiner Derivate zeigen zwei deutlich von einander getrennte Ein-Elektronen-Reduktionswellen ($\Delta E_{1/2} = 0.13$ V - 0.61 V), was auf die Existenz von stabilen Monoanionen mit $2n+3$ Gerüstelektronen

2. Theoretischer Hintergrund

hindeutet. Mittels Spektroelektrochemie^[131] in Kombination mit DFT-Methoden konnte gezeigt werden, dass das zusätzliche Elektron im Wesentlichen auf dem Cluster lokalisiert ist und dass die Struktur des Radikalanions **XLIV** von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran einen deutlich aufgeweiteten CC-Abstand (2.389 Å) im Cluster-Gerüst besitzt (Abb. 2.24).

Kristallisieren ließ sich jedoch bisher keine dieser radikalischen Spezies. Als einziges Beispiel für ein kristallographisch charakterisiertes Dicarbadodecaboran mit einer $2n+3$ -Gerüstelektronenzahl lässt sich das 1990 von HAWTHORNE *et al.* publizierte Biscarboran-Dianion **XLV** anführen (Abb. 2.25).^[132,133] In diesem zentrosymmetrischen Teilchen sind zwei *o*-Carboran-Cluster über eine CC-Bindung mit deutlichem Doppelbindungscharakter miteinander verknüpft. Die CC-Abstände innerhalb der Käfig-Strukturen sind durch die Aufnahme von einem zusätzlichen Elektron pro Cluster auf 2.414 Å aufgeweitet.

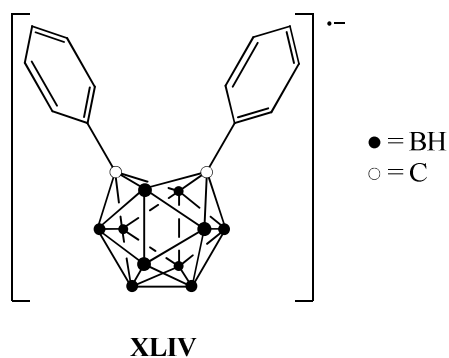


Abbildung 2.24: Struktur des 1,2-Diphenyl-*o*-carboran-Radikalanions **XLIV**.

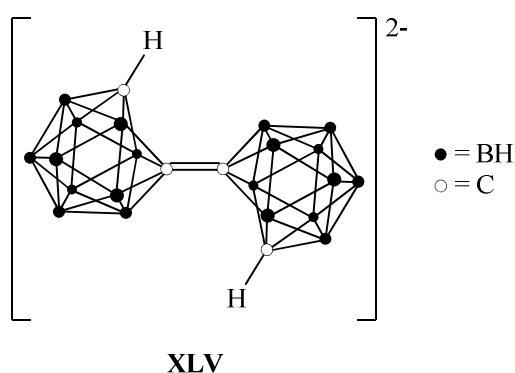


Abbildung 2.25: Struktur des 1,1'-Bis-*o*-carboran-Dianions **XLV**.

2.3.4 Photophysikalische Eigenschaften von Dicarba-*closo*-dodecaboranen

Absorptionskoeffizienten von lediglich $\sim 3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für *o*- und *p*-Carboran zeigen, dass die Cluster selbst nur äußerst schwach mit elektromagnetischer Strahlung im UV-Vis-Bereich in Wechselwirkung treten. Dennoch wurde für alle drei Carboran-Isomere Lumineszenz im nahen UV-Bereich beschrieben, die jedoch ebenfalls sehr schwach ist.^[134-136]

Zu Beginn dieser Arbeit war wenig über die photophysikalischen Eigenschaften von Derivaten der Dicarba-*closo*-dodecaborane bekannt.^[137-142] In der Zwischenzeit ist eine Reihe von Artikeln zu diesem Thema erschienen, die das rege Forschungsinteresse auf diesem Gebiet widerspiegeln. Dabei zeigte sich, dass sich die Anbindung von Dicarba-*closo*-dodecaboran-Clustern auf verschiedene Weise auf die Fluoreszenz-Eigenschaften eines π -konjugierten Chromophors auswirken kann. Zum Einen kann die sperrige drei-

2. Theoretischer Hintergrund

dimensionale Struktur der Cluster die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen verhindern und dadurch die Quantenausbeute erhöhen. Dieser Effekt wurde bei *m*- und *p*-Carboran-Clustern beobachtet sowie bei einigen *o*-Carboran-Derivaten, bei denen der Cluster über eine Methylen-Einheit an ein π -System gebunden ist (für Beispiele siehe Abb. 2.26).^[142-145]

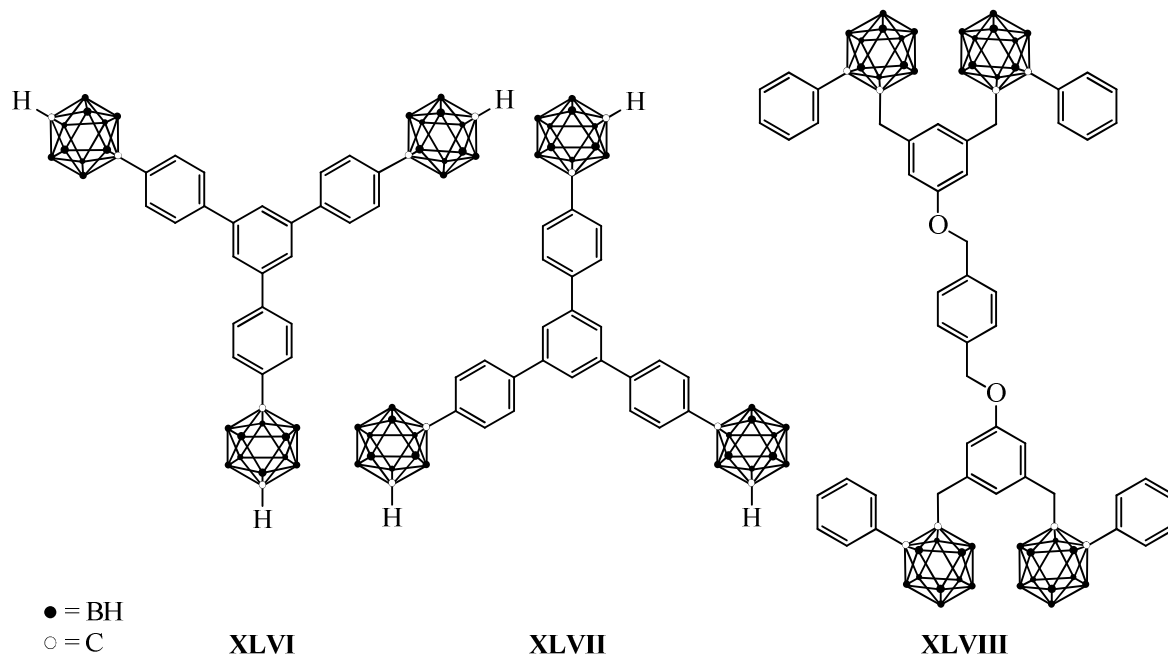


Abbildung 2.26: Beispiel-Systeme, in denen die Anwesenheit des Clusters zur Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeute führt.

Anderen Berichten zufolge führte die Anwesenheit des *o*-Carboran-Clusters zur Löschung der Fluoreszenz des Chromophors, was auf photoinduzierten Elektronentransfer vom π -System auf den Cluster zurückgeführt wurde (für Beispiele siehe Abb. 2.27).^[137,138,146]

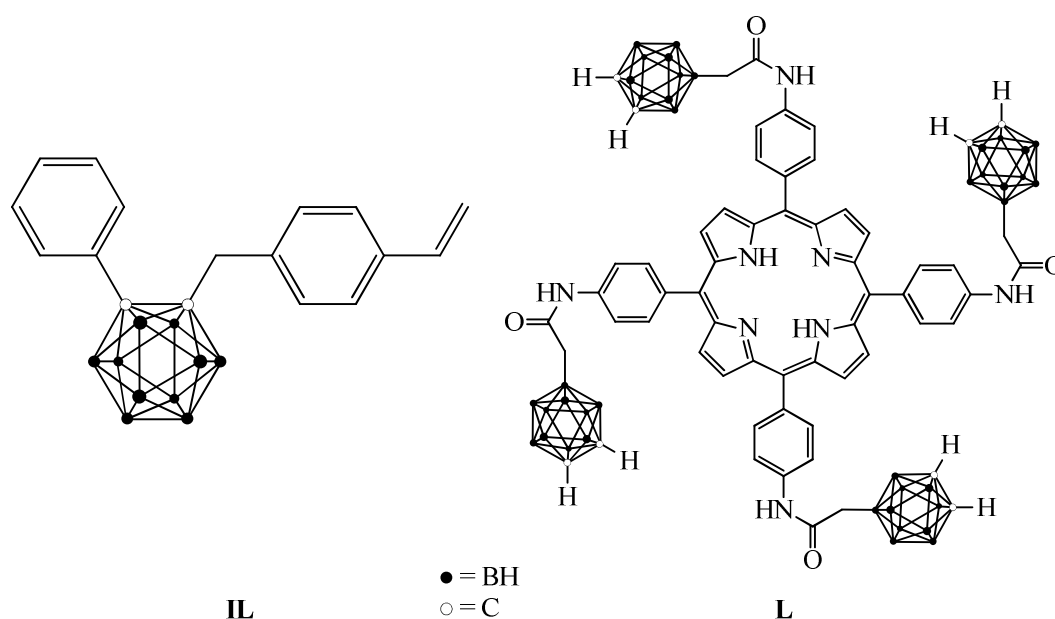


Abbildung 2.27: Beispiel-Systeme, in denen der *o*-Carboran-Cluster die Fluoreszenz löscht.

2. Theoretischer Hintergrund

Ist der *o*-Carboran-Cluster direkt (über die Cluster-Kohlenstoff-Atome) an ein konjugiertes π -System angebunden, so wurde dieser Effekt bisher fast immer beschrieben. Die Elastizität der CC-Bindung wurde dabei für die Fluoreszenz-Löschung verantwortlich gemacht. Erst durch Aggregation wurden derartige Systeme lumineszent.^[147-153] Dabei zeigen sie bemerkenswert langwellige Emissionen, die bis in den roten Bereich des sichtbaren Spektrums reichen können. Erst 2011 gelang es KOKADO *et al.* im Rahmen von photophysikalischen Untersuchungen an *o*-carboran-enthaltenden Diphenylacetylenen **LI** (Abb. 2.28) diese Emissionsbanden für die Verbindung **LIc** auch in verschiedenen Lösungsmitteln zu messen und einen deutlichen Ladungstransfer-Charakter nachzuweisen.^[154] Allerdings betrug die Intensität der Fluoreszenz in Lösung nur etwa ein Tausendstel von der Intensität im Falle der Aggregate.

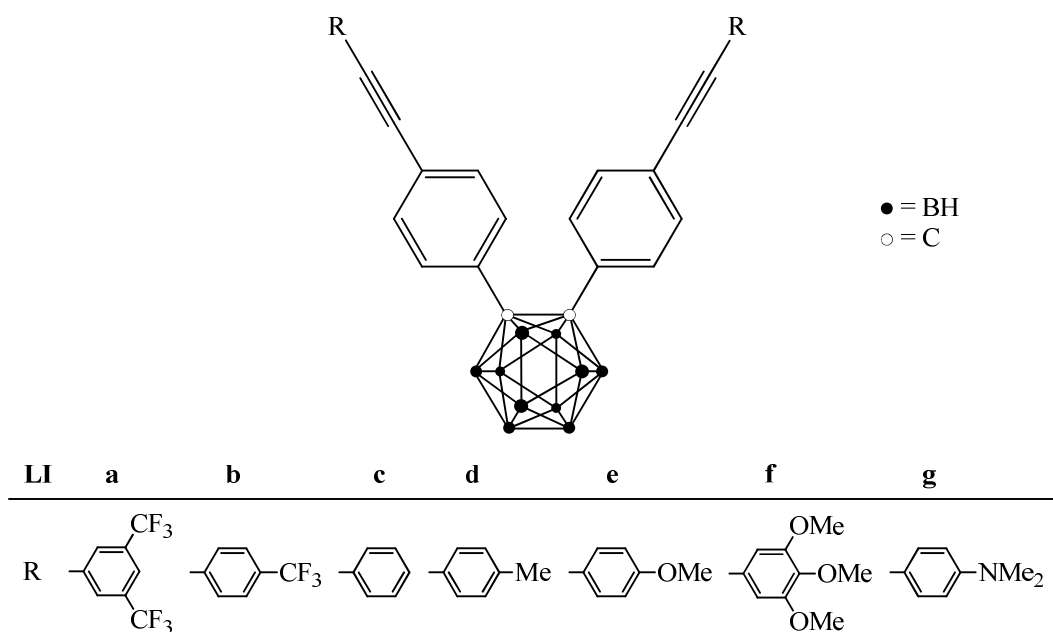


Abbildung 2.28: Photophysikalisch untersuchte *o*-Carboranyl-diphenylacetylene.

3. Aufgabenstellung

Da die Benzodiazaborolyl-Gruppe meistens als Elektronen-Donor fungiert, wenn sie über das Bor-Atom mit konjugierten π -Systemen verknüpft ist, und da Dicarbadodecaboran-Cluster, die über die Cluster-Kohlenstoff-Atome angebunden sind, Elektronen-Akzeptoren darstellen, war es naheliegend diese beiden Einheiten zu Donor-Akzeptor-Verbindungen zu kombinieren. Daher sollte zunächst eine Reihe von *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen (Abb. 3.1) hergestellt und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Eine Variation des Substitutionsmusters sollte dabei mögliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzeigen.

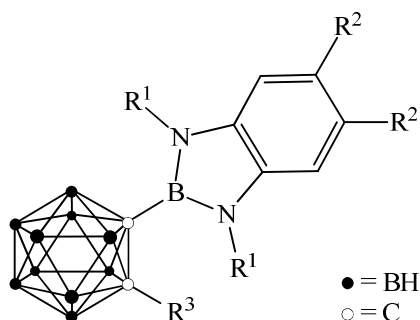


Abbildung 3.1: Allgemeine Struktur von *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen. Die Reste R^1 , R^2 und R^3 stellen die zu variierenden Substituenten dar.

Um die Akzeptor-Eigenschaften der drei Carboran-Isomere zu vergleichen, sollten diese jeweils an beiden Cluster-Kohlenstoff-Atomen mit Benzodiazaborolyl-Gruppen funktionalisiert werden.

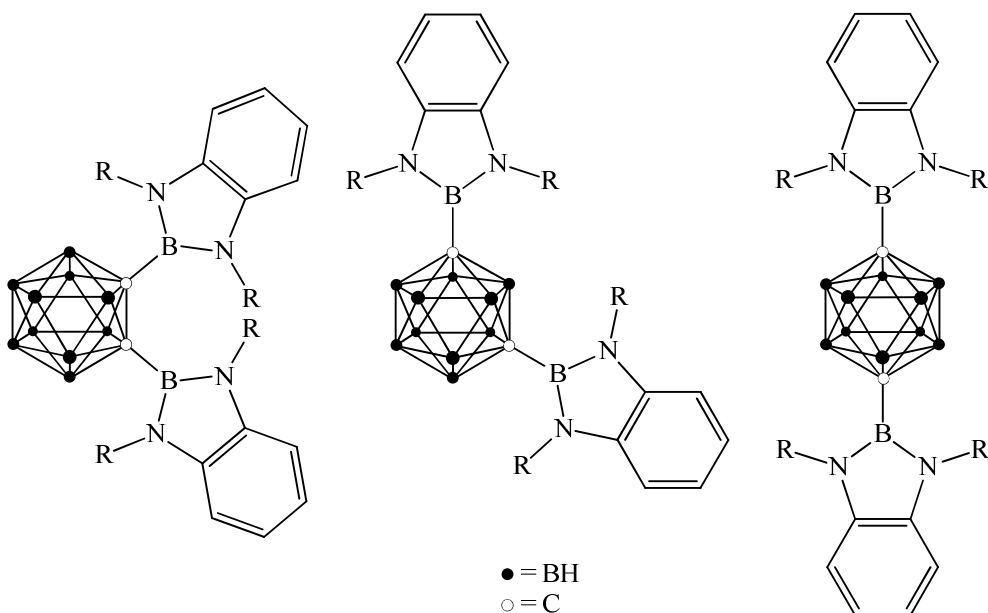


Abbildung 3.2: *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)-funktionalisierte Carborane.

3. Aufgabenstellung

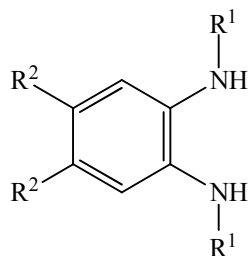
Desweiteren galt es die elektrochemischen Eigenschaften der Zielverbindungen zu studieren, da diese für potentielle Anwendungen in opto-elektronischen Bauelementen von Bedeutung sind und da sie Aussagen über das Verhalten von Donor- und Akzeptor-Einheiten bei der Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen ermöglichen.

Auf Basis der dabei gewonnenen Ergebnisse sollten weitere Verbindungen ausgewählt werden, anhand derer sich die Kenntnisse über die photophysikalischen Eigenschaften von Chromophoren auf Basis von Carboran-Cluster erweitern lassen und die geeignet sind, um direkte oder indirekte Aussagen über die Akzeptor-Geometrie nach Aufnahme zusätzlicher Elektronen zu treffen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorstufen und Referenz-Verbindungen

4.1.1 Synthese und Eigenschaften von *N,N'*-disubstituierten *o*-Phenylendiamin-Derivaten



	1	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹	Et	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ad	Ph	Mes	Dip	Ph	Mes	
R ²	H	H	H	H	H	H	H	H	Me	Me

Abbildung 4.1: *o*-Phenylendiamin-Derivate.

Die hier vorgestellten *o*-Phenylendiamin-Derivate **1** (Abb. 4.1) dienen als Vorstufen für 1,3,2-Benzodiazaborole. Die Synthese von **1a,c-h** erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften, zum Teil mit geringfügigen Veränderungen.^[49,155-158]

1c-h wurden hierbei durch Buchwald-Hartwig-Kupplungen ausgehend vom entsprechenden Dibrombenzol und dem entsprechenden Amin synthetisiert. Als

Katalysator diente Bis(1,3-bis(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazol-2-yl)palladium, das *in situ* aus 1,3-Bis-(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazoliumchlorid (IPr·HCl) und Palladiumacetat generiert wurde. Diese Methode wurde erfolgreich auf die Synthese von **1i** aus 4,5-Dibrom-*o*-xylol und Mesitylamin übertragen (Abb. 4.2).

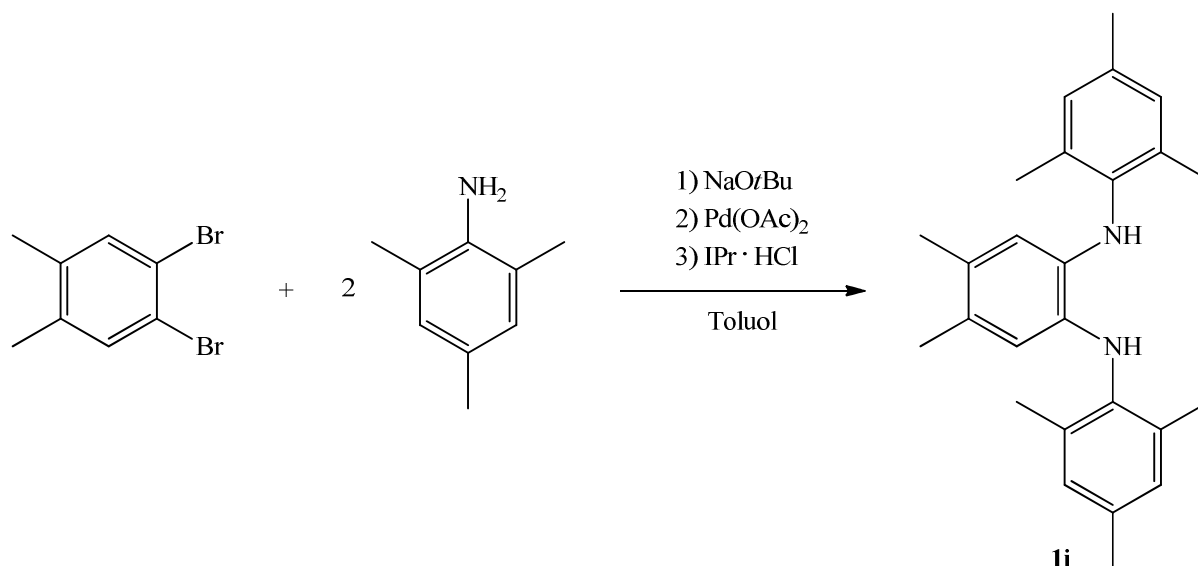


Abbildung 4.2: Synthese von **1i** durch Buchwald-Hartwig-Kupplung.

Nach wässriger Aufarbeitung und Waschen des Rohproduktes mit Methanol wurde **1i** in einer für weitere Synthesen zufrieden stellenden Reinheit mit 30 %iger Ausbeute erhalten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Einer Literaturvorschrift zufolge lässt sich das Diamin **1b** durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit Aceton und anschließender Reduktion des entstehenden Diimins **2** mit Boran-THF-Komplex herstellen (Abb. 4.3).^[159] Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes dieser Reaktion zeigt jedoch, dass die gewünschte Verbindung lediglich als Nebenprodukt anfällt. Als Hauptprodukt wurde 2,3-Dihydro-2,2,4-trimethyl-1*H*-1,5-benzodiazepin (**4**) identifiziert, dessen Entstehung sich durch eine intramolekulare Cyclisierung des Enamins **3**, das im tautomeren Gleichgewicht mit dem Diimin **2** steht, erklären lässt. Desweiteren wurde auch das Tetrahydrobenzodiazepin **5**, das durch Reduktion von **4** gebildet wurde, vorgefunden. Die Identifikation dieser Verbindungen erfolgte über einen Vergleich mit publizierten NMR-Daten.^[160,161] Die Syntheseroute über das Diimin **2** ist folglich für die Darstellung größerer Produktmengen von **1b** mit hoher Reinheit ungeeignet.

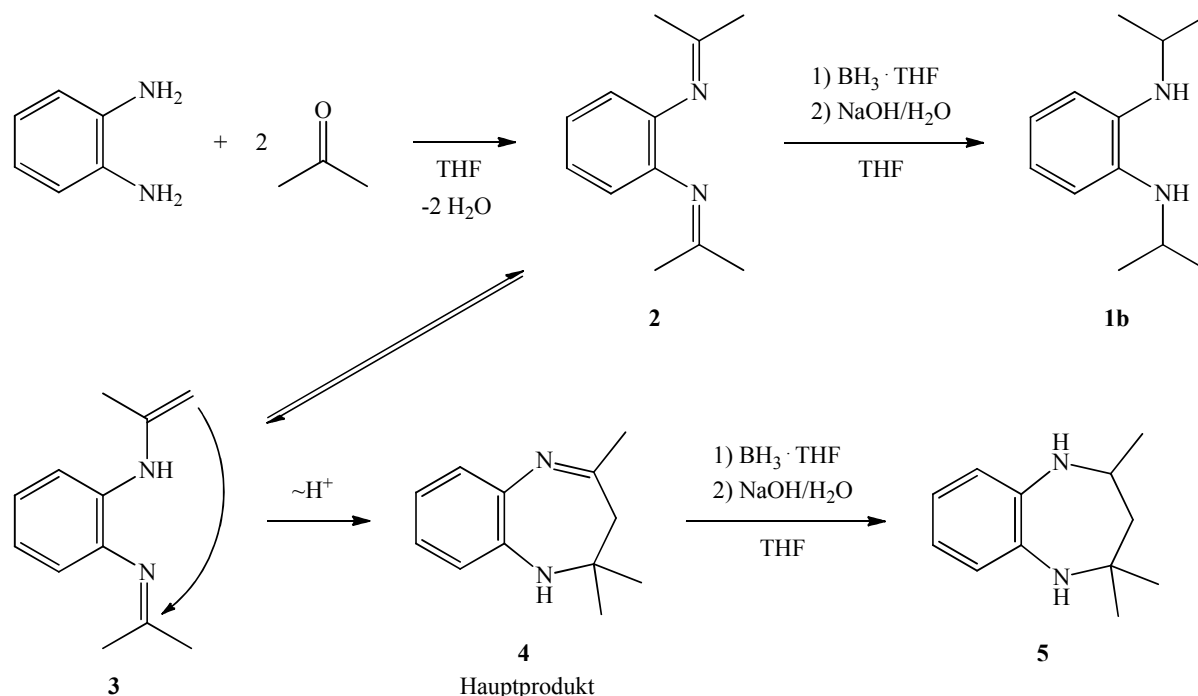


Abbildung 4.3: Darstellung von **1b** nach einer Literaturvorschrift mit Nebenreaktion.

Verbindung **1b** konnte durch nucleophile Substitution an 2-Iodpropan mit *o*-Phenylendiamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat in akzeptabler Reinheit und mit 79 %iger Ausbeute erhalten werden (Abb. 4.4). 2-Iodpropan wurde hierbei im Überschuss eingesetzt und diente auch als Lösungsmittel. Verunreinigungen wurden durch wässrige Aufarbeitung, Filtration über Kieselgel und Kurzweg-Destillation abgetrennt. Reinheit und Identität des Produktes wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Anstellen von Kaliumcarbonat ließen sich auch Calciumhydrid und Lithiumhexamethyldisilazid als Basen einsetzen. Dies führte jedoch zu einer verminderten Produktreinheit.

4. Ergebnisse und Diskussion

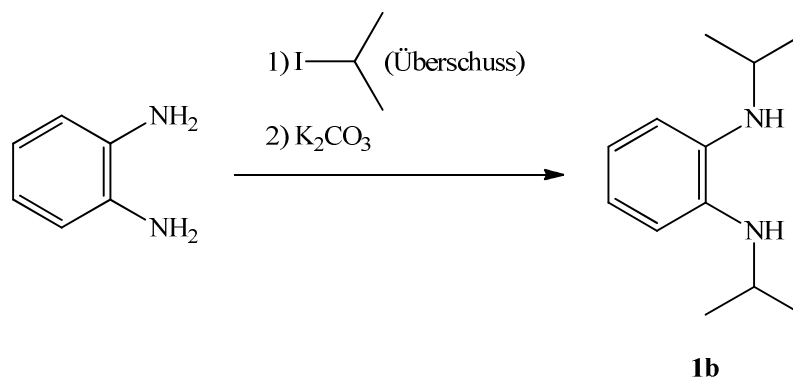
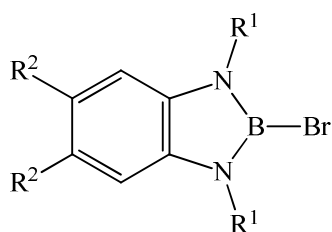


Abbildung 4.4: Neue Synthese von **1b**.

4.1.2 Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen

Die hier vorgestellten 2-Halogen-1,3,2-benzodiazaborole **6** (Abb. 4.5) und **9** (Abb. 4.9) dienten als potentielle Vorstufen für *C*-Benzodiazaborolyl-carborane.



6 **a** **b** **c** **d** **e** **f** **g**

R ¹	Et	<i>i</i> Pr	Ph	Mes	Dip	Ph	Mes
R ²	H	H	H	H	H	Me	Me

Abbildung 4.5: 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole.

Die Synthese von **6a,c,e** erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschriften durch Cyclokondensation der entsprechenden *o*-Phenylendiamin-Derivate mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid.^[48,49,162] Diese Methode ließ sich problemlos auf die Synthese von **6b,d,f,g** übertragen (Abb. 4.6).

Als Lösungsmittel diente Chloroform und die Aufarbeitung erfolgte durch Kurzweg-Destillation. **6d** wurde zusätzlich aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Die Produkte wurden in zufriedenstellender Reinheit und Ausbeuten von 44 % (**6b**) bis 92 % (**6f**) erhalten. Sie lassen sich unter Inertgasatmosphäre mehrere Monate ohne erkennbare Zersetzung lagern.

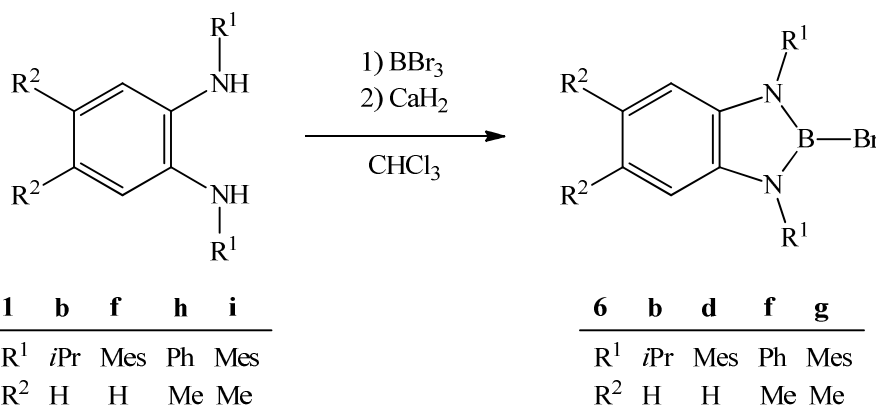


Abbildung 4.6: Synthese der 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole **6b,d,f,g**.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung der *tert*-butyl- bzw. adamantyl-substituierten Diamine **1c,d** mit Bortribromid unter analogen Bedingungen führte zur Abspaltung der Alkyl-Substituenten an den Stickstoff-Atomen (Abb. 4.7). Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte dieser Reaktionen zeigen breite Signale bei 25 ppm, was auf oligomere Triaminoborane hinweist.^[163] Das cyclische Trimer **7**, das bereits von NÖTH *et al.* beschrieben wurde,^[164] konnte mittels EI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Auch durch Deprotonierung von **1c** mit *tert*-Butyllithium oder Diethylzink vor der Zugabe von Bortribromid konnte die Abspaltung der *tert*-Butylreste nicht verhindert werden.

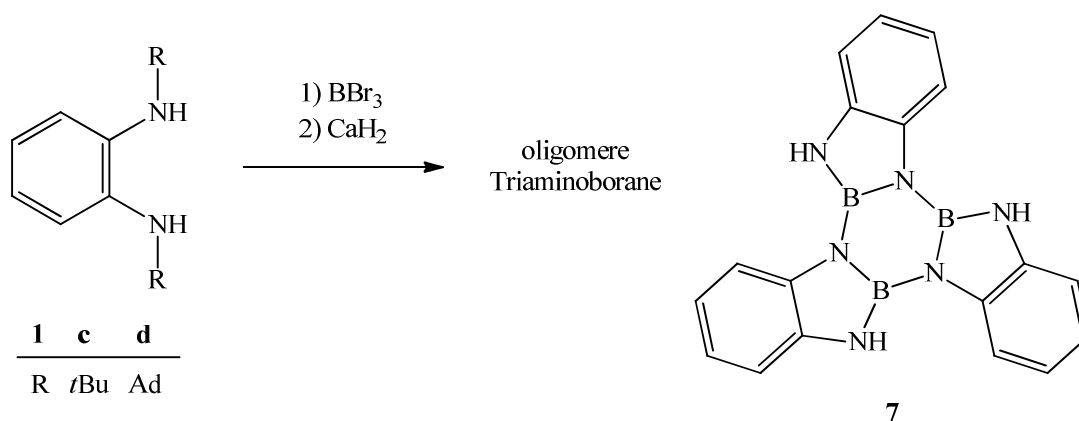


Abbildung 4.7: Reaktion von **1c,d** mit Bortribromid unter Bildung von Oligomeren wie beispielsweise **7**.

Mit Borsäuretrimethylester zeigte **1c** hingegen auch bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss keine Reaktion. Die Bildung des 2-Hydro-benzodiazaborols **8** aus **1c** und Boran-Dimethylsulfid-Komplex in Benzol-d₆ konnte in einem NMR-Versuch nachgewiesen werden (Abb. 4.8). Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt ein Singulett bei 23.2 ppm, das ohne Breitband- ^1H -Entkopplung zu einem Dublett mit einer $^1J_{\text{BH}}$ -Kopplungskonstante von 150.3 Hz aufspaltet und sich somit Verbindung **8** zuordnen lässt.

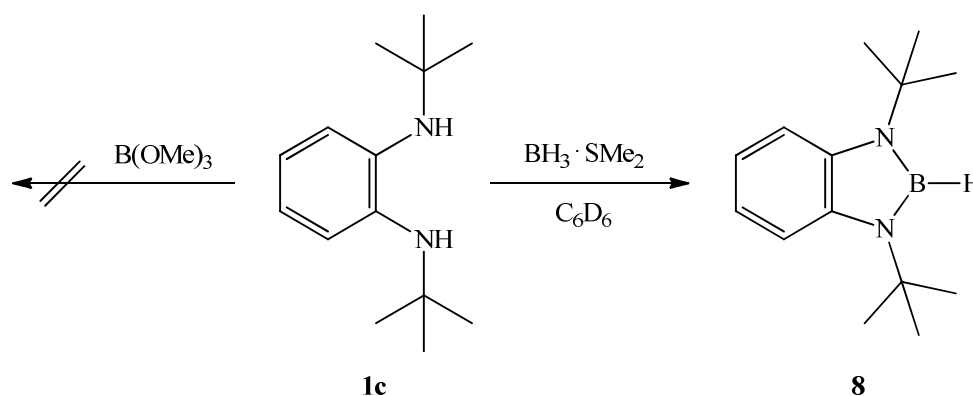


Abbildung 4.8: Reaktivität von **1c** gegenüber Borsäuretrimethylester und Borandimethylsulfid-Komplex.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die 2-Fluor-1,3,2-benzodiazaborole **9** wurden durch Umsetzung von **1c,d** mit Bortrifluorid-Etherat in Gegenwart von Calciumhydrid im präparativen Maßstab hergestellt und konnten in geringen Ausbeuten (25 % **9a**, 19 % **9b**), jedoch mit einer für synthetische Zwecke ausreichenden Reinheit, isoliert werden (Abb. 4.9). Als Lösungsmittel diente Diethylether. Bei der Synthese von **9b** wurde zusätzlich Toluol als Cosolvenz aufgrund der schlechten Löslichkeit des Diamins **1d** in Diethylether benötigt. Die Aufarbeitung erfolgte im Falle von **9a** durch Kurzweg-Destillation und im Falle von **9b** durch Kristallisation aus Toluol.

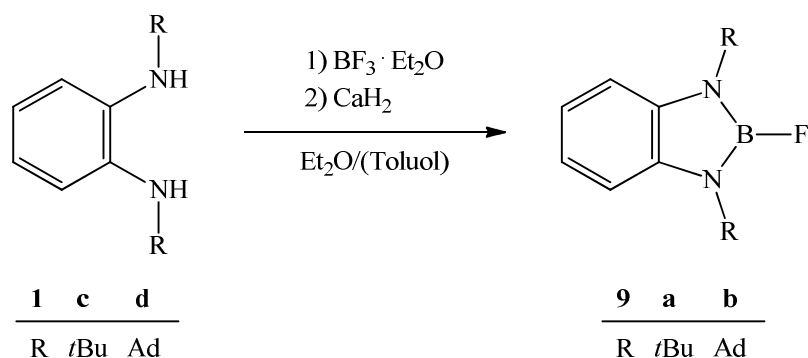


Abbildung 4.9: Synthese der 2-Fluor-1,3,2-benzodiazaborole **9**.

Die 2-*tert*-Butyl-1,3,2-benzodiazaborole **10** (Abb. 4.10) dienen als Referenz-Verbindungen bei der Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften von *C*-Benzodiazaboroly-carboranen. Die Darstellung von **10b** erfolgte in Analogie zur Synthese von **10a**^[49] ausgehend vom 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol **6c** durch Umsetzung mit *tert*-Butyllithium in Benzol. **10b** wurde durch Kurzweg-Destillation gefolgt von Kristallisation aus einem *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch in 35 %iger Ausbeute mit einer hohen Reinheit isoliert.

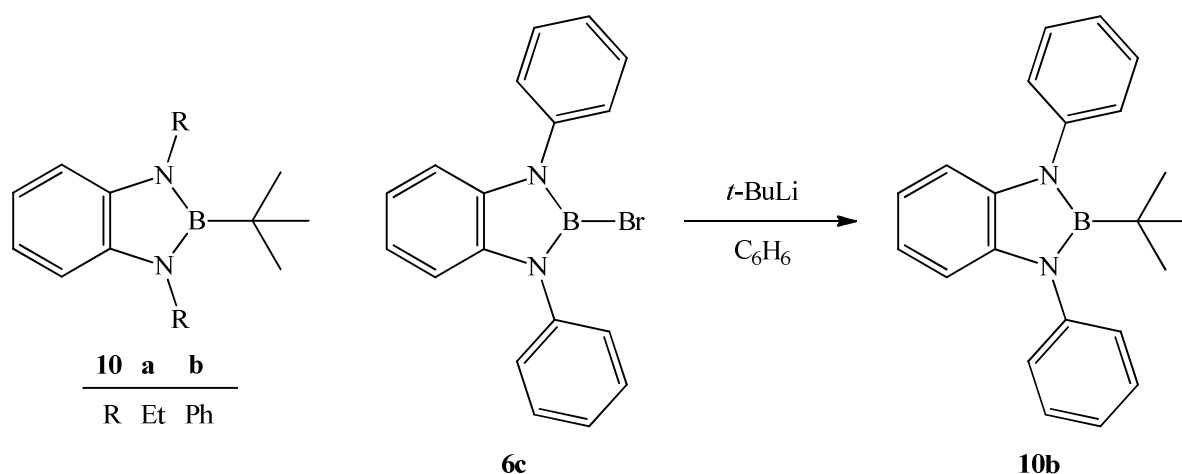


Abbildung 4.10: Referenz-Verbindungen **10** und Synthese von **10b**.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1.3 NMR-Daten der 1,3,2-Benzodiazaborole

Tabelle 4.1 listet die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der in dieser Arbeit vorgestellten 1,3,2-Benzodiazaborole auf.

Tabelle 4.1: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **6b,d,f,g, 9** und **10b** (gemessen in Chloroform- d_1).

	6b	6d	6f	6g	9a	9b	10b
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm] =	22.4	23.5	23.6	23.3	22.0	22.1	31.4

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der 2-Brom-1,3-diaryl-1,3,2-benzodiazaborole **6d,f,g** (23.3 - 23.6 ppm) sind sehr gut mit dem entsprechenden Wert des bereits beschriebenen 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborols **6c** (23.8 ppm)^[49] vergleichbar. Die zusätzlichen Methyl-Gruppen an den Aryl-Resten (**6d,g**) bzw. am Benzodiazaborolyl-Teil selbst (**6f,g**) zeigen somit keinen messbaren Einfluss auf die ^{11}B -Kernresonanz. Ebenso stimmt die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung des 2-Brom-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborols **6b** nahezu mit der ihres 1,3-Diethyl-Analogons **6a** (22.8 ppm)^[48] überein. Auch die ^{11}B -Kernresonanz der 2-Fluor-1,3,2-benzodiazaborole **9** tritt nur unwesentlich zu höherem Feld verschoben auf. Ein ähnlich geringer Unterschied wurde auch für die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen monocyclischer 2-Brom- und 2-Fluor-1,3,2-diazaborole beschrieben.^[28,29] Das 2-*tert*-Butyl-1,3,2-benzodiazaborol **10b** weist eine ähnliche $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung wie andere 2-Alkyl-1,3,2-benzodiazaborole (ca. 30 ppm) auf.^[48,50] Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten bestätigen die Strukturen der 1,3,2-Benzodiazaborole **6b,d,f,g, 9**, und **10b**.

4.1.4 Röntgenstrukturanalysen der 1,3,2-Benzodiazaborole **6g** und **10b**

Von den beiden 1,3,2-Benzodiazaborolen **6g** und **10b** wurden durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen und die verwendete Atom-Nummerierung sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Die asymmetrische Einheit von **6g** enthält vier unabhängige Moleküle. Tabelle 4.2 gibt einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Alle endocyclischen CN- und CC-Bindungen der Diazaborolyl-Ringe der vier Moleküle von **6g** und von **10b** stimmen innerhalb der dreifachen Standardabweichung überein und liegen im typischen Bereich für 1,3,2-Benzodiazaborole (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die BN-Bindungen sind bei **10b** im Mittelwert um 0.03 Å länger als bei **6g** und der N1-B2-N3-Winkel in **10b** im Vergleich zu **6g** um ca. 3.9° verengt. Beides lässt sich als eine Folge der sterischen Abstoßung

4. Ergebnisse und Diskussion

zwischen den Phenyl-Resten an den Stickstoff-Atomen von **10b** und der *tert*-Butyl-Gruppe am Bor-Atom erklären. Dennoch überschreiten die BN-Bindungslängen den für 1,3,2-Benzodiazaborole bekannten Bereich nicht.

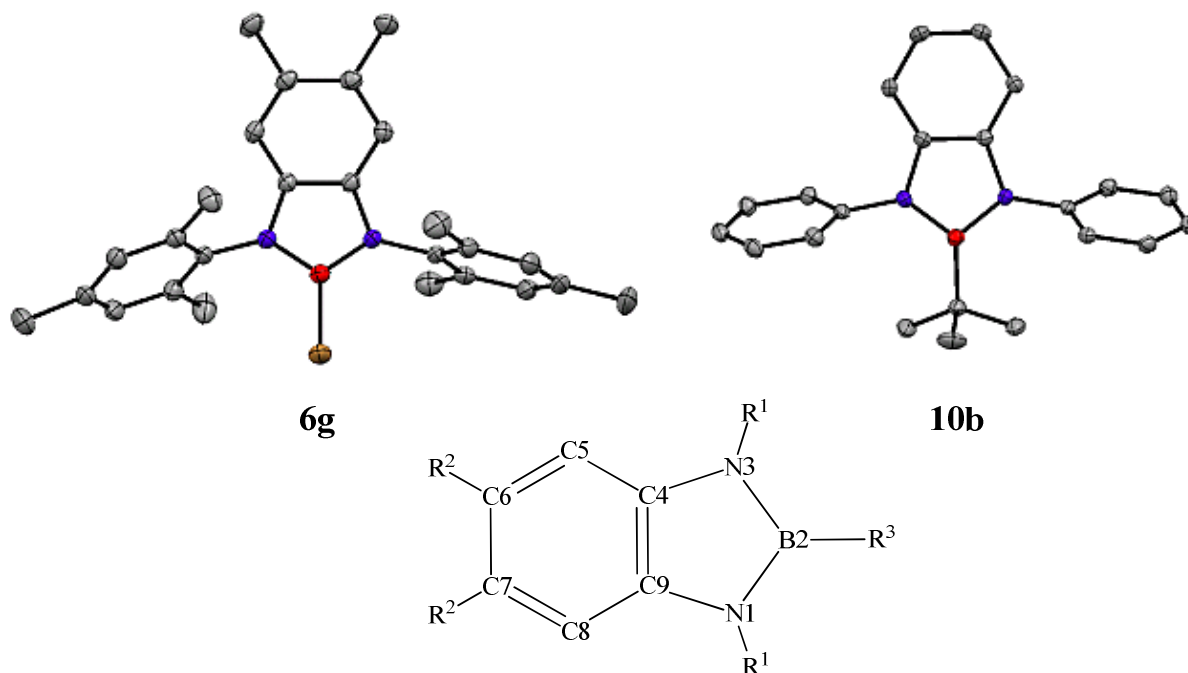


Abbildung 4.11: Molekülstrukturen von **6g** und **10b** im Kristall und die Atom-Nummerierung, die in diesem Kapitel für 1,3,2-Benzodiazaborole verwendet wird. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **6g** und **10b**.

	Bindungslängen [Å]					Bindungswinkel [°]	Aryl-Borolyl-Interplanarwinkel [°]
	B2-N1	B2-N3	N1-C9	N3-C4	C4-C9		
6g	1.417(2)	1.414(3)	1.402(2)	1.402(2)	1.397(2)	108.6(2)	78.4/76.3
	1.418(3)	1.423(3)	1.404(2)	1.405(2)	1.396(3)	108.4(2)	81.4/75.2
	1.420(3)	1.415(3)	1.400(2)	1.402(2)	1.395(3)	108.0(2)	87.5/86.4
	1.421(3)	1.414(3)	1.398(2)	1.405(2)	1.397(3)	108.4(2)	85.3/81.9
10b	1.450(2)	1.446(2)	1.405(2)	1.401(2)	1.399(2)	104.5(1)	64.4/68.1

Die Interplanarwinkeln zwischen den *N*-Aryl-Ringen und den Diazaborolyl-Ebenen liegen in **6g** bei 75.2° - 87.5° und befinden sich damit näher an der Orthogonalität als die entsprechenden Winkel in **10b** (64.4°/68.1°). Die *ortho*-ständigen Methyl-Gruppen in **6g** scheinen also erwartungsgemäß die Rotationsfreiheit der *N*-Aryl-Reste einzuschränken. In beiden Verbindungen lassen die Aryl-Borolyl-Interplanarwinkel im Festkörper keine nennenswerte Konjugation zwischen den π -Systemen erwarten.

4.2 C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane

4.2.1 Synthese und Eigenschaften

Abbildung 4.12 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane.

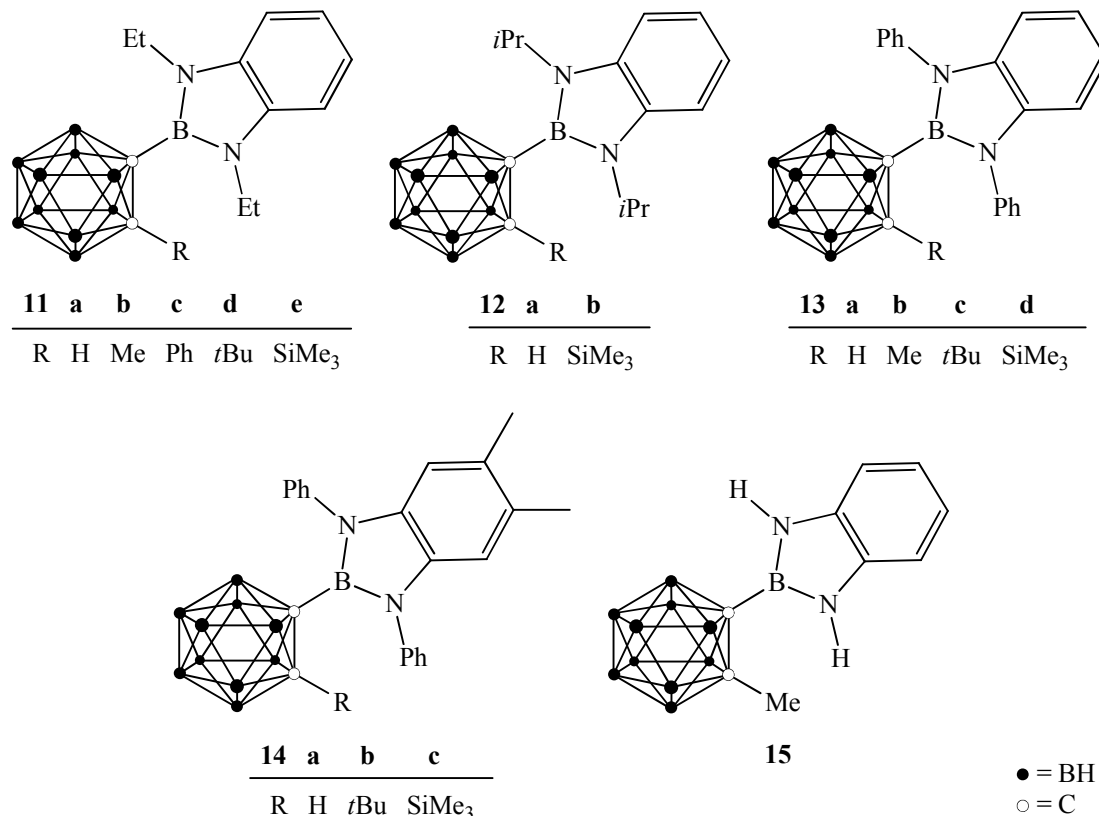


Abbildung 4.12: Synthetisierte C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane.

Die Synthese der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11**, **12a**, **13** und **14** gelang durch Umsetzung äquimolarer Mengen der 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole **6a-c,f** mit den C-Lithio-Derivaten der entsprechenden *o*-Carborane (Abb. 4.13). Letztere wurden durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium *in situ* erzeugt. Die Lithiierung wurde bei der Synthese von **11**, **12a**, **13a,b** und **14a** in Diethylether durchgeführt. Da für die Bildung von **13c,d** und **14b,c** aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom und an den Stickstoff-Atomen des Diazaborols höhere Aktivierungsbarrieren zu erwarten waren, wurde Diethylether durch Toluol ersetzt, um höhere Reaktionstemperaturen zu ermöglichen. Der Einsatz von Toluol erforderte allerdings längere Reaktionszeiten (~24 Stunden) bei der Lithiierung. Die 2-Brom-benzodiazaborole **6a,b** wurden als Lösungen in *n*-Hexan eingesetzt. **6c** wurde generell als Lösung in Benzol verwendet und auch gelagert (in gefrorenem Zustand), da sich die Reinsubstanz aufgrund ihrer harzartigen und klebrigen Konsistenz schlecht handhaben lässt. **6f** erwies sich als schlecht löslich in *n*-Hexan und wurde daher als

4. Ergebnisse und Diskussion

Lösung in Toluol oder, falls Toluol bereits als Lösungsmittel für die Lithiierung diene, als Feststoff eingesetzt. Nach Kurzweg-Destillation (**11a**, **13b**) oder Extraktion des Rohproduktes aus dem Rückstand der Reaktionslösung mit Toluol (**11b-e**, **12a**, **13a,c,d**, **14**) wurden die Zielverbindungen durch Kristallisation aus Dichlormethan (**11a**) bzw. *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemischen (**11b-e**, **12a**, **13**, **14a**) oder Toluol (**14b,c**) in Ausbeuten zwischen 11 % (**13c**) und 82 % (**11d**) analysenrein isoliert.

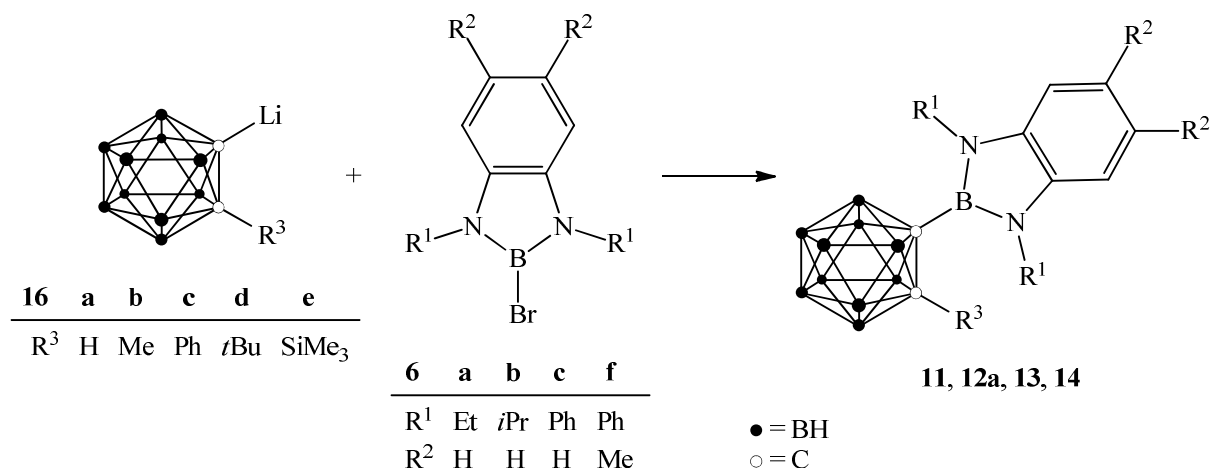


Abbildung 4.13: Allgemeines Schema für die Synthese der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11**, **12a**, **13** und **14**.

Verbindung **12b** wurde ausgehend von **12a** in Diethylether durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und nachfolgender Zugabe von Chlortrimethylsilan synthetisiert (Abb. 4.14). Die Aufarbeitung erfolgte, wie bei den meisten C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen, durch Extraktion des Rückstandes der Reaktionsmischung mit Toluol und Kristallisation aus einem *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch. Auf diese Weise wurde **12b** analysenrein in 32 %iger Ausbeute isoliert.

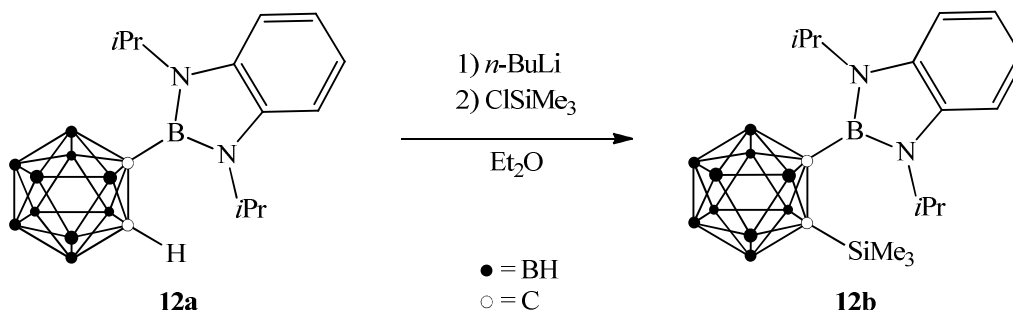


Abbildung 4.14: Synthese von **12b**.

Mittels ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich **11e** auf analoge Weise aus **11a** erzeugen lässt. Als Nebenreaktion findet jedoch die Spaltung der BC-Bindung

4. Ergebnisse und Diskussion

zwischen der Borolyl-Einheit und dem Cluster statt. Diese Nebenreaktion tritt bei der Lithiierung der *N*-phenyl-substituierten Verbindungen **13a** und **14a** in verstärktem Maße auf und nach Zugabe von Chlortrimethylsilan wurden 1-Trimethylsilyl-*o*-carboran, nicht umgesetztes Edukt und weitere nicht definierte Spezies vorgefunden.

Verbindung **15** wurde durch Umsetzung von 1-Dibromboryl-2-methyl-*o*-carboran (**17**) mit *o*-Phenylendiamin (**XV**) in Gegenwart von Calciumhydrid in Toluol erhalten (Syntheseweg A, Abb. 4.16). **17** ließ sich durch Reaktion des Lithiumorganyls **16b** mit Bortribromid in Toluol erzeugen (Abb. 4.15). Die Zugabe des Borhalogenids bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwies sich hierbei als essentiell, da die gleiche Umsetzung bei Raumtemperatur laut dem $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Produktgemisch lieferte.

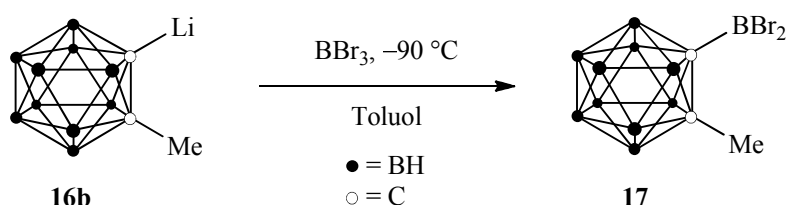


Abbildung 4.15: Synthese von **17**.

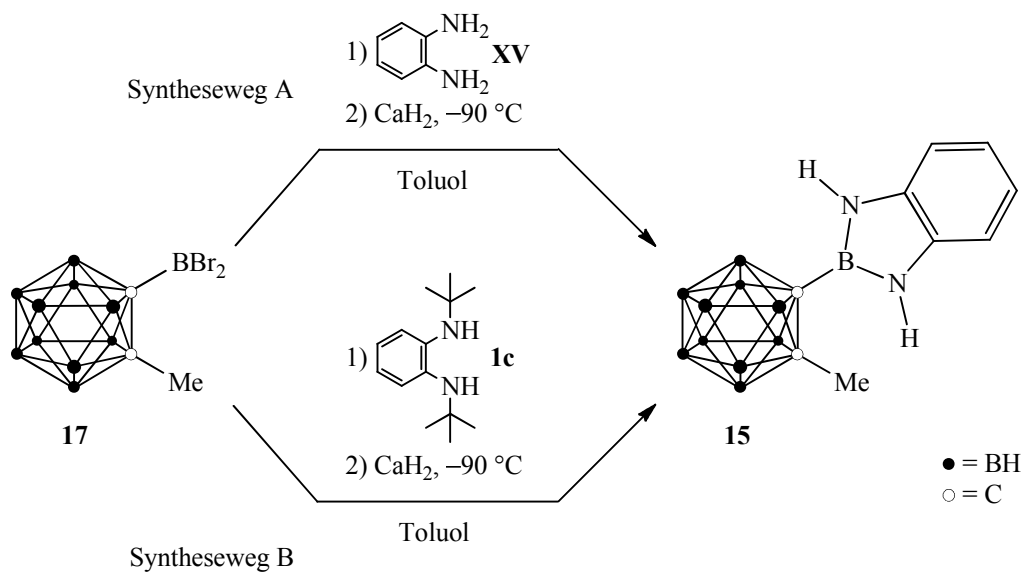


Abbildung 4.16: Synthese von **15**.

Die Dibromboryl-Spezies **17** konnte durch Kurzweg-Destillation als farbloses Öl in 67 %iger Ausbeute isoliert werden. Für die Synthese von **15** wurde sie jedoch *in situ* generiert. Überraschender Weise führte die Umsetzung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenyldiamin (**1c**) mit **17** unter gleichen Bedingungen ebenfalls zu Verbindung **15** (Syntheseweg B, Abb. 4.16). Sehr wahrscheinlich führte hierbei die Lewis-Acidität der Boryl-Gruppe zur Übertragung der *tert*-Butyl-Rest auf das Lösungsmittel. In beiden Fällen wurde **15** durch Kristallisation aus

4. Ergebnisse und Diskussion

Dichlormethan in Ausbeuten von 46 % (Syntheseweg A) bzw. 25 % (Syntheseweg B) in analysenreiner Form isoliert.

Die hier vorgestellten *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane sind im Allgemeinen in polaren aprotischen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Chloroform, THF) sowie in Aromaten (Toluol, Benzol) gut, in Alkanen (*n*-Hexan, Cyclohexan) und Acetonitril dagegen schlechter löslich. Luftkontakt führt in den meisten Fällen innerhalb einiger Minuten bis Stunden zu Zersetzung, die sich durch eine deutliche Farbänderung bemerkbar macht. Die 1,3-Phenyl-1,3,2-benzodiazaborolyl-*o*-carborane sind im festen Zustand stabiler als ihre *N*-alkyl-substituierten Analoga. In Lösung sind sie jedoch gegenüber dem Angriff von Nucleophilen empfindlicher.

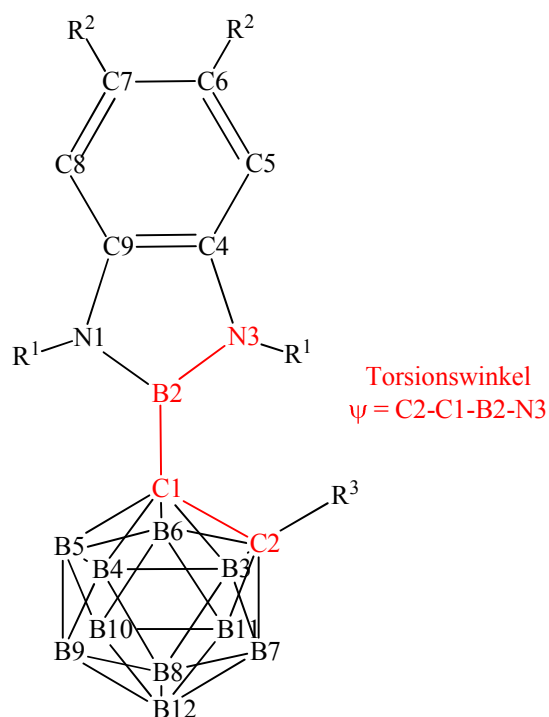


Abbildung 4.17: Atom-Nummerierung, die in dieser Arbeit für Benzodiazaborolyl-*o*-carborane verwendet wird. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Während der photophysikalischen Studien wurde wiederholt Hydrolyse beobachtet. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom erhöhen die Stabilität. So lassen sich die *tert*-Butyl-Derivate **11d**, **13c** und **14b** mehrere Tage ohne erkennbare Zersetzung an Luft lagern und **14b** konnten sogar durch Verdampfen einer Lösung in Chloroform an Luft kristallisiert werden. Unter Inertgasatmosphäre lassen sich sämtliche *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane mehrere Monate ohne Zersetzung lagern.

Die in Abbildung 4.17 gezeigte Atom-Nummerierung wird im Folgenden für die Diskussion der spektroskopischen und strukturellen Daten der Benzodiazaborolyl-*o*-carborane verwendet.

4.2.2 NMR-Daten

Die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11** - **15** sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die ^{11}B -Kernresonanzen der exopolyedrischen Bor-Atome treten, mit Ausnahme von **15**, im engen Bereich von 22.1 ppm - 23.6 ppm auf. Demnach beeinflussen die *o*-Carboranyl-Reste die chemische Verschiebung des dreifach koordinierten Bor-Atoms der Benzodiazaborolyl-Gruppe in ähnlicher Weise wie ein elektronenziehendes Brom-Atom. Ein definierter Einfluss des unterschiedlichen Substitutionsmusters der Verbindungen **11** - **14** auf

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.3: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **11** - **15** (gemessen in Chloroform- d_1 , sofern nicht anders vermerkt).

	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]	
	B2	B3 - B12
11a	23.5	-12.4 - 0.5
11b ^[a]	22.1	-9.4 - 1.6
11c	22.2	-10.6 - 1.6
11d	23.3	-11.8 - 0.4
11e	23.1	-11.6 - 1.1
12a	23.2	-12.4 - 0.9
12b	22.8	-11.4 - 1.0
13a	23.6	-12.9 - 0.3
13b	22.5	-9.6 - 0.9
13c	23.4	-12.3 - 0.3
13d	23.6	-12.1 - 0.9
14a	23.2	-12.8 - 0.2
14b	23.5	-12.1 - 0.1
14c	23.2	-12.2 - 0.7
15	25.2	-9.9 - -0.2

[a] gemessen in Benzol- d_6

die chemische Verschiebung des Borolyl-Bor-Atoms ist nicht ersichtlich. Dagegen führt der Austausch der Ethyl- bzw. Phenyl-Reste in **11b** und **13b** gegen Wasserstoff-Atome offensichtlich zu einer leichten Entschirmung des Borolyl-Bor-Atoms in **15**, dessen ^{11}B -Kernresonanz im Vergleich zu **11b** und **13b** um ca. 3 ppm zu tiefem Feld verschoben erscheint. Die ^{11}B -NMR-Signale der Cluster-Bor-Atome von **11** - **15** treten im Bereich von -12.9 ppm - 1.6 ppm auf und überlagern einander zum Teil.

In den ^1H -NMR-Spektren der ethyl-substituierten Benzodiazaborole **11a,c** sind die Signale der *N*-Methylen-Einheiten in Form eines gut aufgelösten Quartetts bei 3.91 ppm (**11a**) bzw. 4.02 ppm (**11c**) ($^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) erkennbar, wohingegen dieses Signal in **11b** als breite, nicht aufgelöste Resonanz bei

3.64 ppm auftritt (Abb. 4.18). In den Verbindungen **11d,e**, die sperrige *tert*-Butyl- bzw. Trimethylsilyl-Gruppen an C2 tragen, sind stattdessen zwei deutlich voneinander getrennte Signale zu sehen. Während die Methyl-Gruppen der *N*-*iso*-propyl-substituierten Verbindung **12a** den Erwartungen entsprechend zu einem Dublett bei 1.59 ppm im ^1H -NMR-Spektrum führen, verursachen die entsprechenden Gruppen in der Trimethylsilyl-Verbindung **12b** zwei Dubletts, deren Signalschwerpunkte um 0.17 ppm voneinander getrennt sind (Abb. 4.18).

Diese Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Methylen-Protonen in **11d,e** und der Methyl-Gruppen in **12b** zeigt eindeutig eine starke Einschränkung der Rotation um die B2-C1-Bindung durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten an C2 an. Die Verbreiterung des Methylen-Protonen-Signals von **11b** ist auf den gleichen Effekt zurückzuführen, der jedoch aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Methyl-Gruppe an C2 (im Vergleich zu *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppen) und der daraus resultierenden geringeren Rotationsbarriere weniger stark ausgeprägt ist. Messungen in Dichlormethan- d_2 bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, dass dieses Signal bei einer Erniedrigung der Temperatur ebenfalls in zwei Resonanzen aufspaltet (Abb. 4.19).

4. Ergebnisse und Diskussion

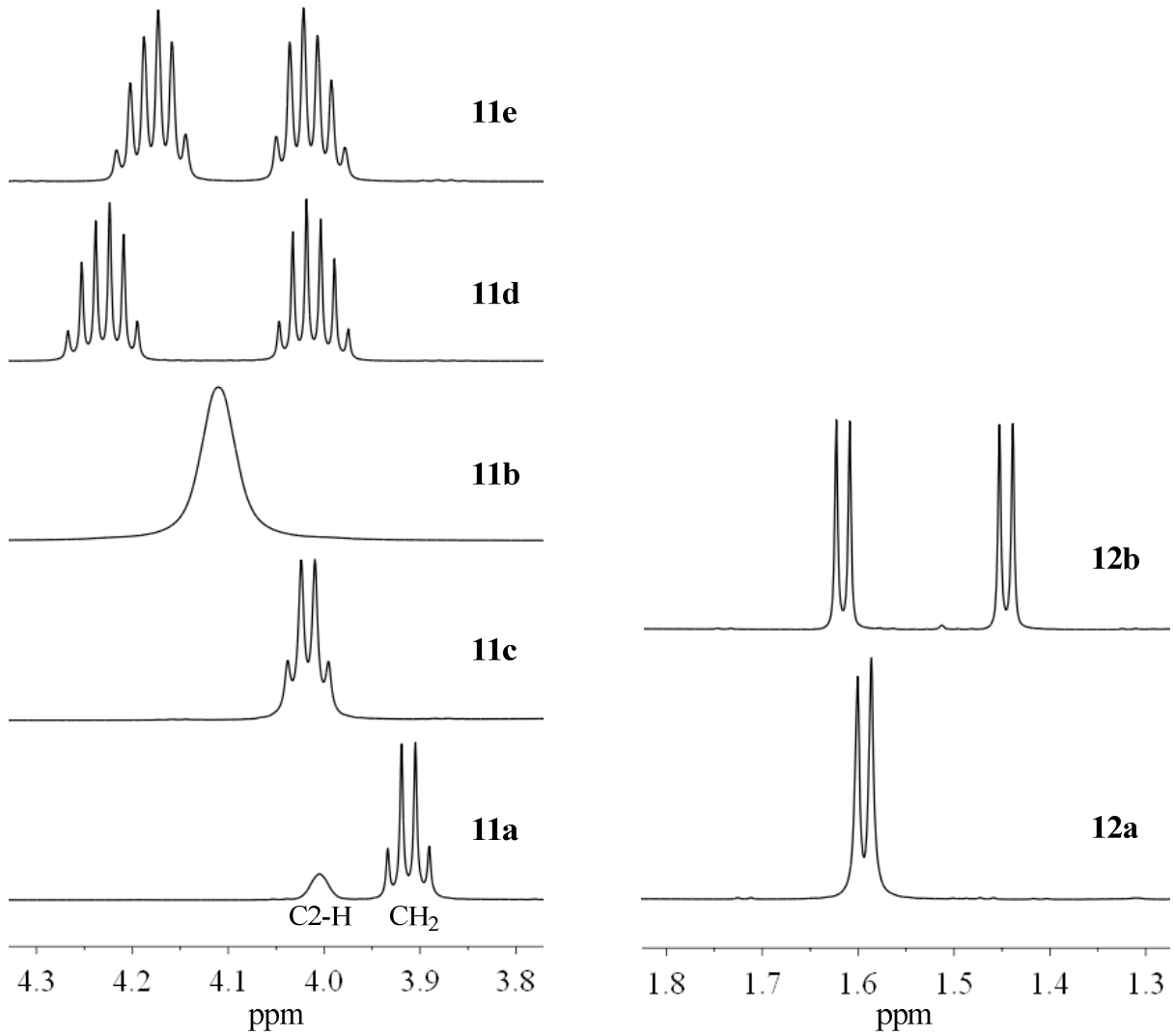


Abbildung 4.18: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** und **12**.

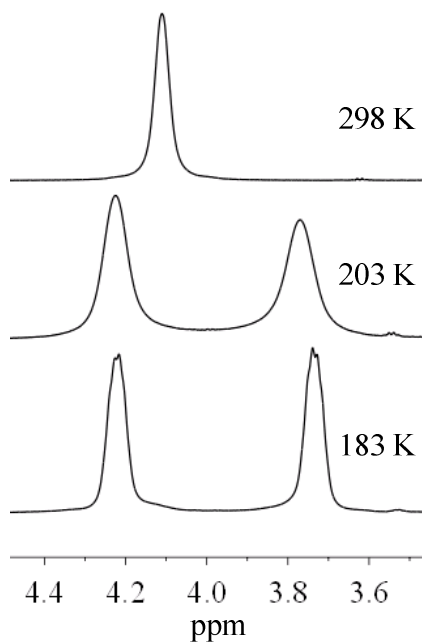


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit des Methylenprotonen-Signals von **11b** Dichlormethan- d_2 .

4. Ergebnisse und Diskussion

Die *N*-Phenyl-Reste verursachen bei den Verbindungen **13a,b** und **14a** zwei Multipletts im ^1H -NMR-Spektrum bei 7.30 - 7.33 ppm (H_{ortho}) und 7.51 - 7.54 ppm (H_{meta} , H_{para}). Bei den Trimethylsilyl-*o*-carboranen **13d** und **14c** treten für die *ortho*-ständigen Wasserstoff-Atome zwei Signalsätze auf und im Falle der *tert*-Butyl-Verbindungen **13c** und **14b** ist auch für die Protonen in *meta*-Position eine derartige Signalaufspaltung erkennbar (Abb. 4.20). Dies zeigt, dass in diesen Fällen nicht nur die Rotation der Diazaboroly-Gruppe um die B2-C1-Bindung, sondern auch die Rotation der Phenyl-Ringe um die CN-Bindungen blockiert ist. Sehr wahrscheinlich ist auch bei allen anderen 1,3-Diphenyl-1,3,2-benzodiazaboroly-carboranen keine freie Rotation der Phenyl-Ringe um die CN-Bindungen möglich.

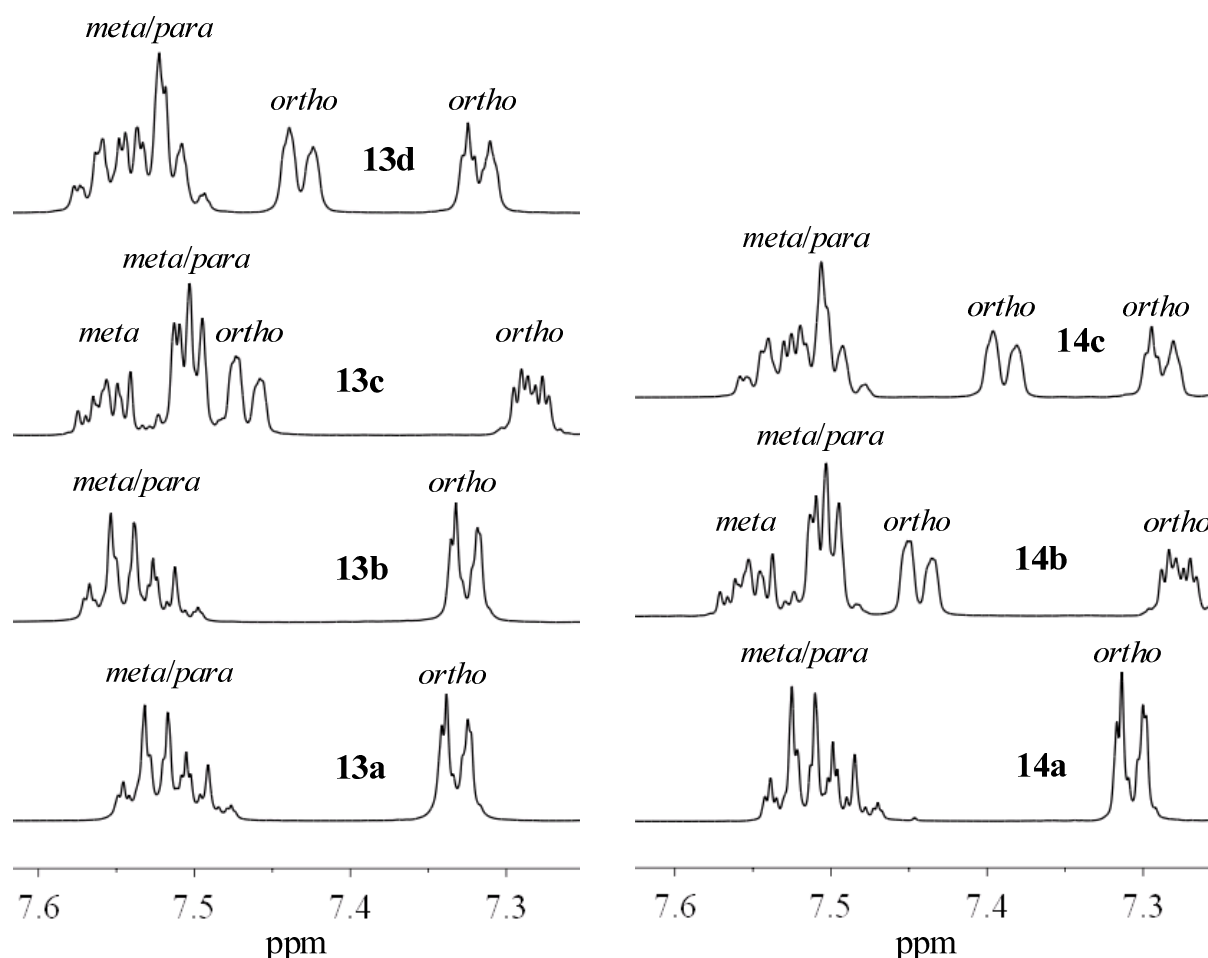


Abbildung 4.20: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren von **13** und **14** und Zuordnung der Signale zu den Wasserstoff-Atomen in den entsprechenden Positionen der *N*-Phenyl-Ringe.

Die Resonanzen der Protonen an C2 treten im Fall der *N*-Alkyl-Verbindungen **11a** und **12a** bei 4.00 ppm und 4.02 ppm auf, bei **13a** und **14a** jedoch bei 3.02 ppm und 2.99 ppm. Diese Hochfeld-Verschiebung von ca. 1 ppm weist auf intramolekulare CH- π -Wechselwirkungen mit den *N*-Phenyl-Ringen in **13a** und **14a** hin, die dazu führen, dass Rotamere mit einem N3-B2-C1-C2-Torsionswinkel (ψ) nahe 0° , bei denen sich das Proton an C2 im

4. Ergebnisse und Diskussion

abschirmenden Bereich des magnetischen Anisotropie-Kegels des Phenyl-Rings befindet, überwiegen (vgl. Abb. 4.22). Die Signale der Protonen an den Cluster-Bor-Atomen erscheinen aufgrund von Kopplungen mit den ^{10}B - und ^{11}B -Kernen als breite, nicht aufgelöste Multipletts, die sich über ca. 2 ppm erstrecken und im Bereich zwischen 1.0 ppm - 3.9 ppm zu finden sind.

Die Fixierung der Molekül-Geometrie durch sperrige Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom macht sich auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bemerkbar. Für die ^{13}C -Kerne der Methyl-Gruppen in **12b** und der *ortho*- und *meta*-Positionen in den Phenyl-Ringen von **13c,d** und **14b,c** treten jeweils zwei Signale auf, deren chemische Verschiebungen sich um bis zu 1.7 ppm in **13c** und **14c** unterscheiden.

Die übrigen NMR-Daten entsprechen den Erwartungen und bestätigen die Strukturen der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11** - **15**.

4.2.3 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen, die sich als geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen, konnten aus *n*-Hexan (**12a**), Dichlormethan (**15**), Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen (**11**, **13**), Chloroform (**14b**) oder Toluol (**14a,c**) gezüchtet werden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.21 gezeigt und Tabelle 4.4 gibt einige ausgewählte Bindungslängen und Winkel wieder. Die asymmetrischen Einheiten der Kristalle enthalten im Fall von **11c** drei unabhängige Moleküle und im Fall von **11b**, **12a** und **14b** zwei unabhängige Moleküle. Eines der Moleküle von **12a** weist eine Fehlordnung einer *iso*-Propyl-Gruppe sowie des Carboran-Käfigs auf. Diskutiert wird daher hauptsächlich das nicht fehlgeordnete Molekül. Die *tert*-Butyl-Gruppe von **11d** weist im Kristall ebenfalls Fehlordnung auf.

Die Bindungslängen innerhalb der Benzodiazaborolyl-Einheit stimmen mit den entsprechenden Daten zahlreicher anderer 1,3,2-Benzodiazaborole überein (Mittelwerte: BN 1.44 Å, CN 1.40 Å, CC 1.40 Å) (vgl. Abschnitt 2.2.3). Ebenso entsprechen die BC- und BB-Bindungslängen innerhalb der Cluster den Erwartungen (Mittelwerte: BC 1.72 Å, BB 1.78 Å) (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die exopolyedrischen BC-Einfachbindungen (C1-B2) zwischen Cluster und Borolyl-Gruppe sind kürzer als bei den bisher strukturell charakterisierten C-Boryl-*o*-carboranen (1.612(1) Å - 1.641(8) Å; s. Abschnitt 2.3.2, Abb. 2.22) und reichen von 1.580(1) Å in **15** bis 1.609(2) Å in einem der Konformere von **11c**. Sie sind im Mittelwert bei den *N*-Ethyl-Diazaborolen **11** um 0.01 Å länger als bei den *N*-Phenyl-Diazaborolen **13** und **14**. Dies deutet auf einen geringfügig größeren sterischen Anspruch der

4. Ergebnisse und Diskussion

Ethyl-Gruppen im Vergleich zu den Phenyl-Resten in dieser Umgebung hin. Die C1-C2-Abstände der *o*-Carboran-Cluster variieren über einen Bereich von 0.10 Å und sind deutlich länger als im unsubstituierten Grundkörper (1.62 Å; s. Abschnitt 2.3.1). Die höchsten Werte erreichen sie bei den *tert*-Butyl-carboranen **11d** (1.756(1) Å), **13c** (1.750(2) Å) und **14b** (1.743(3) Å, 1.738(3) Å), die niedrigsten bei den C2-H-substituierten Analoga **11a** (1.670(1) Å), **12a** (1.664(1) Å), **13a** (1.670(2) Å) und **14a** (1.656(1) Å) sowie beim N-H-funktionalisierten Diazaborol **15** (1.669(1) Å). Daraus lässt sich schließen, dass die Unterschiede in den C1-C2-Bindungslängen in den C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane im Wesentlichen auf sterische Abstoßung zwischen den Substituenten und nicht auf elektronische Einflüsse zurückgeführt werden können.

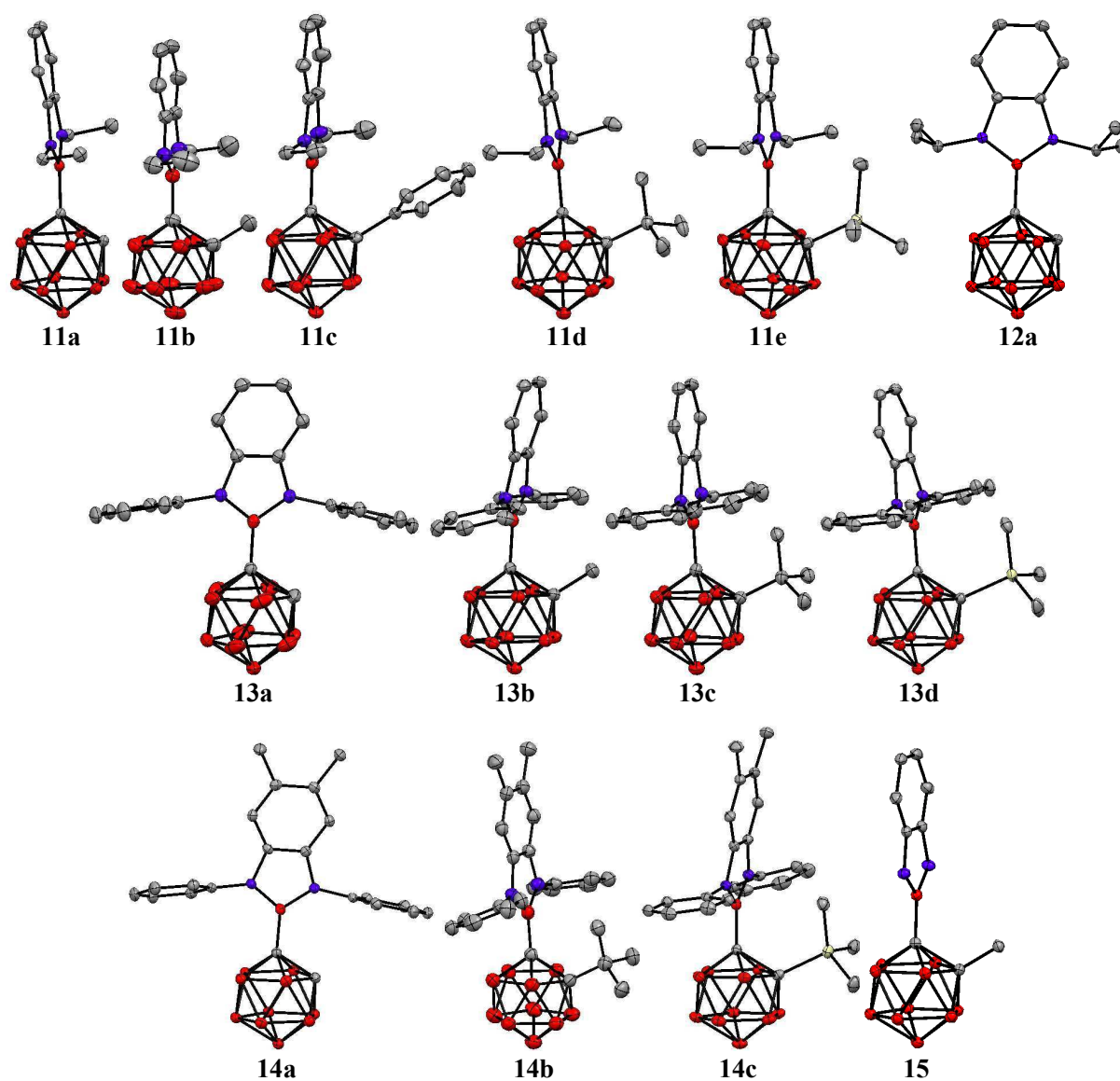


Abbildung 4.21: Molekülstrukturen der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11**, **12a**, **13**, **14** und **15** im Kristall. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11**, **12a**, **13**, **14** und **15**

	Substituenten ^[a]			Bindungslängen [Å]		Torsions-winkel [°]	Phenyl-Borolyl- Interplanarwinkel [°]
	R ¹	R ²	R ³	C1-B2	C1-C2	ψ	
11a	Et	H	H	1,594(2)	1,670(1)	92.4	-
11b	Et	H	Me	1,605(3)	1,684(2)	88.8	-
				1,600(3)	1,687(2)	89.8	
11c	Et	H	Ph	1,600(2)	1,730(2)	89.3	-
				1,600(2)	1,720(2)	86.6	
				1,609(2)	1,701(2)	67.5	
11d	Et	H	<i>t</i> Bu	1,606(1)	1,756(1)	89.6	-
11e	Et	H	SiMe ₃	1,605(1)	1,710(1)	83.7	-
12a	<i>i</i> Pr	H	H	1,604(2)	1,664(1)	12.2	-
13a	Ph	H	H	1,586(2)	1,670(2)	16.6	75.8/76.4
13b	Ph	H	Me	1,591(2)	1,686(2)	80.0	72.2/76.5
13c	Ph	H	<i>t</i> Bu	1,595(2)	1,750(2)	82.9	77.2/89.0
13d	Ph	H	SiMe ₃	1,595(2)	1,707(2)	79.6	84.0/83.2
14a	Ph	Me	H	1,585(2)	1,656(1)	12.2	67.8/80.2
				1,597(3)	1,743(3)	87.3	
14b	Ph	Me	<i>t</i> Bu	1,595(3)	1,738(3)	85.9	84.1/76.1
				1,595(3)	1,738(3)	85.9	
14c	Ph	Me	SiMe ₃	1,594(2)	1,719(2)	79.2	64.5/77.8
15	H	H	Me	1,580(1)	1,669(1)	77.7	-

[a] siehe Abbildung 4.17.

Die Ausrichtung von Aryl-Gruppen an den Cluster-Kohlenstoff-Atomen kann bekanntermaßen den CC-Abstand im *o*-Carboran-Cluster beeinflussen.^[165-171] Dem entsprechend gehen bei den drei Konformeren von Verbindung **11c** abnehmende Torsionswinkel zwischen den C1-C2-Bindungen und den Borolyl-Gruppen (ψ; 89.3°, 86.6°, 67.3°) sowie den Phenyl-Ringen (85.5°, 75.8°, 59.2°) mit einer sukzessiven Verkürzung des C1-C2-Abstandes (1.730(2) Å, 1.720(2) Å, 1.701(2) Å) einher.

Bezüglich der Torsionswinkel ψ lassen sich die *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane in zwei Gruppen aufteilen. In den meisten Fällen liegt eine in grober Näherung rechtwinklige Anordnung des Borolyl-Rings zur C1-C2-Achse vor. Diese Geometrie resultiert größtenteils aus der Einschränkung der Rotation um die C1-B2-Bindung durch den sterischen Anspruch der Substituenten an C2 und an den Borolyl-Stickstoff-Atomen, die für **11b,d,e**, **12b**, **13c,d** und **14b,c** auch aus den NMR-Daten (Abschnitt 4.2.2) ersichtlich ist. Bei **11a** ist eine intermolekulare CH-π-Wechselwirkung zwischen dem aciden Wasserstoff-Atom an C2 und dem *o*-Phenylen-Ring der Benzodiazaborolyl-Gruppe eines Nachbarmoleküls im Festkörper (CH-Ringzentroid-Abstand = 2.428 Å) für den Torsionswinkel ψ von 92.4° verantwortlich (Abb. 4.22).

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz dazu liegt in **12a**, **13a** und **14a** eine näherungsweise koplanare Anordnungen des Borolyl-Rings und der C1-C2-Achse ($\psi = 12.2^\circ$ (**12a**), 16.6° (**13a**), 12.2° (**14a**)) vor. In **13a** und **14a** begünstigen intramolekulare CH- π -Wechselwirkung zwischen der C2-H-Einheit und einem *N*-Phenyl-Ring (CH-Ringzentroid-Abstand = 2.752 \AA (**13a**), 2.830 \AA (**14a**)) diese Orientierungen (Abb. 4.22). Die wahrscheinlichsten Konformationen des im Kristall fehlgeordneten Moleküls von **12a** besitzen ebenfalls kleine Torsionswinkel ψ von 11.9° und -14.9° (Verteilung 61:39). Die Präsenz von Rotameren mit größeren ψ -Werten kann jedoch nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, da sich Bor- und Kohlenstoff-Atome aufgrund ihrer ähnlichen Elektronendichte bei der Röntgenstrukturanalyse häufig nur schwer unterscheiden lassen. Desweiteren muss die Anordnung im Kristall nicht notwendigerweise statisch sein.^[172]

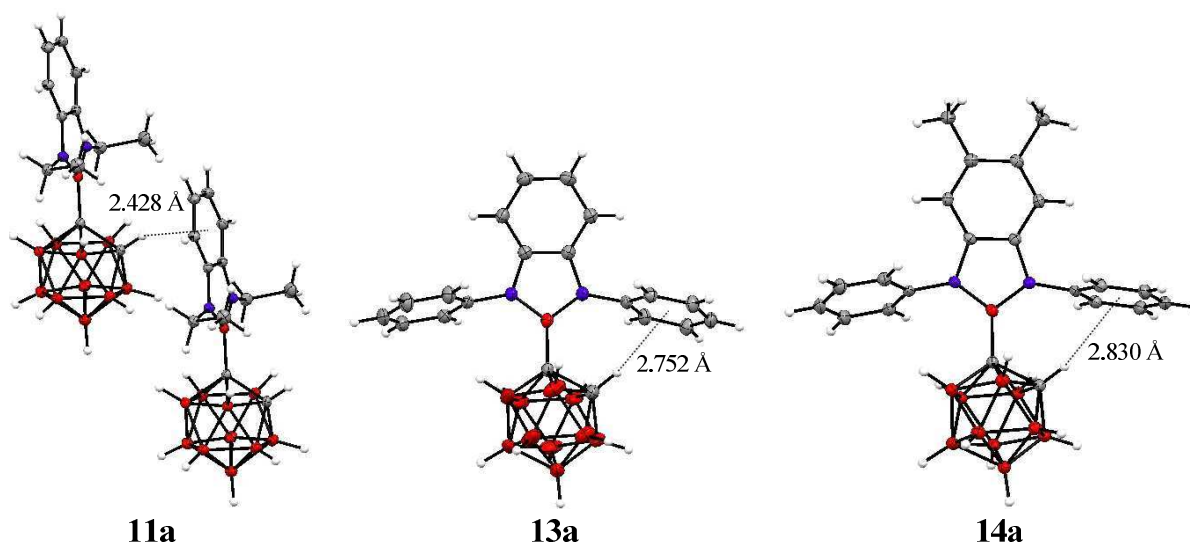


Abbildung 4.22: CH- π -Wechselwirkungen in den Strukturen von **11a**, **13a**, und **14a**.

Die Interplanarwinkel zwischen den *N*-Phenyl-Ringen und den Diazaborolyl-Ebenen in **13** und **14**, die im Festkörper zwischen 64.5° in **14c** und 89.0° in **13c** liegen, sprechen gegen eine nennenswerte Konjugation zwischen den π -Systemen, sodass der elektronische Einfluss der Phenyl-Gruppen hauptsächlich induktiv ist.

4.2.4 Photophysikalische Untersuchungen

4.2.4.1 Absorption

Die Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max, Abs}}$) der Verbindungen **11** - **15**, die in Lösung gemessen wurden ($282 \text{ nm} - 303 \text{ nm}$ in Cyclohexan, $283 \text{ nm} - 302 \text{ nm}$ in Dichlormethan), zeigen praktisch keine Anhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels und stimmen auch mit den im Feststoff gemessenen Werten ($286 \text{ nm} - 306 \text{ nm}$) nahezu überein (Tabelle 4.5).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.5: Absorptionsmaxima [nm] der *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11** - **15** (Die Absorptionskoeffizienten [L·mol⁻¹·cm⁻¹] sind in Klammern angegeben).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM	
11a	291	285 (11410)	289 (9440)	288 (10030)	287 (11830)	287 (9350)	
	297 ^[a]	288 (11080)	295 (11130)	294 (10710)	294 (12910)	295 (9970)	
		294 (13910)					
11b	292	289 (12060)	291 (13500)	291 (13540)	290 (12810)	291 (15100)	
		296 (11760)	296 (13290)	296 (13420)	296 (12530)	296 (14900)	
11c	297	295 (11790)	296 (11500)	296 (6380)	291 (5300)	296 (13500)	
					296 (4480)		
11d	293	291 (13400)	297 (11380)	296 (9300)	296 (13510)	296 (11190)	
		296 (13620)					
11e	289	290 (15040)	292 (13680)	292 (14030)	291 (11220)	291 (11740)	
		296 (15000)	296 (13860)	296 (14130)	295 (11220)	296 (11770)	
12a	289	286 (11490)	288 (9570)	288 (9080)	287 (10990)	288 (9750)	
		288 (11210)	295 (10820)	295 (9540)	295 (12000)	295 (10300)	
		295 (13210)					
12b	295	292 (13820)	297 (12850)	296 (14490)	296 (14060)	296 (12040)	
		296 (13950)					
13a	286	283 (9740)	284 (6410)	284 (7450)	- ^[b]	284 (7850)	
		292 ^[a]	289 (11430)	290 (8330)	290 (8070)		290 (8600)
13b	288	285 (8020)	286 (10410)	286 (11360)	- ^[b]	286 (12380)	
		294 ^[a]	292 (8310)	292 (11030)	292 (11540)		292 (12520)
13c	289 ^[a]	287 (10430)	288 (10900)	293 (11030)	288 (7810)	293 (10930)	
		295	293 (10770)	294 (11130)	293 (8010)		
13d	287 ^[a]	286 (10230)	286 (11040)	287 (7450)	286 (9790)	287 (8560)	
		294	292 (10600)	292 (10720)	293 (7630)	292 (10020)	292 (8730)
14a	292 ^[a]	288 (11440)	289 (7800)	294 (11670)	289 (11120)	294 (13150)	
		300	293 (12560)	294 (8600)	299 (12190)	293 (11840)	299 (13930)
			299 (13880)	300 (9660)	299 (13060)		
14b	306	303 (8740)	303 (11230)	302 (11810)	303 (9580)	302 (11810)	
14c	295 ^[a]	301 (12170)	302 (11990)	302 (12400)	301 (12910)	301 (12600)	
		303					
15	287 ^[a]	282 (8620)	283 (7480)	283 (6730)	285 (7940)	283 (8220)	
		295	288 (8790)	289 (7770)	289 (6480)	291 (7840)	289 (8090)

[a] Globales Maximum; [b] Zersetzung in Lösung

Das Fehlen von Solvatochromie in der Absorption deutet auf ähnliche Dipolmomente im Grundzustand und im unmittelbar erreichten angeregten Zustand hin. Es ist daher naheliegend, dass die Absorptionsbanden lokalen π - π^* -Übergängen innerhalb der Benzodiazaborolyl-Teile der Moleküle entsprechen. Diese Annahme wird durch einen Vergleich mit den Referenz-Verbindungen **10** ($\lambda_{\text{max, Abs}}$ [nm] = 285 (**10a** in Cyclohexan)^[49]; 288, 293 (**10b** im Feststoff)) gestützt.

Ein Vergleich der in Lösung gemessenen Absorptionsmaxima der 1,3-Diphenyl-1,3,2-benzodiazaborolyl-*o*-carborane **13a,b,d** mit den entsprechenden Werten ihrer methylierten

4. Ergebnisse und Diskussion

Analoga **14** zeigt, dass Letztere um ca. 10 nm bathochrom verschoben absorbieren. Dies deutet auf eine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke durch energetische Anhebung des HOMOs durch die Einführung der elektronenschiebenden Methylgruppen am anellierten Benzol-Ring der Benzodiazaboroly-Einheit hin.

4.2.4.2 Emission in Lösung

In Tabelle 4.6 sind die Emissionsmaxima aller hier untersuchten *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carborane aufgelistet. Mit Ausnahme der Verbindungen **13a** und **14a** zeigen diese in Cyclohexan-Lösung unter UV-Bestrahlung sichtbare Emissionen, die sich vom grünen (534 nm, **13b**) bis in den orangen Bereich (620 nm, **12b**) erstrecken (Abb. 4.23). Große Stokes-Verschiebungen (Tabelle 4.7) von 15660 cm^{-1} (**11a**) bis 18560 cm^{-1} (**12a**) deuten auf ausgeprägte geometrische Veränderung während der Relaxation des anfänglich gebildeten angeregten Zustandes hin. Für **13a** und **14a** wurde keine sichtbare (langwellige) Emission beobachtet.

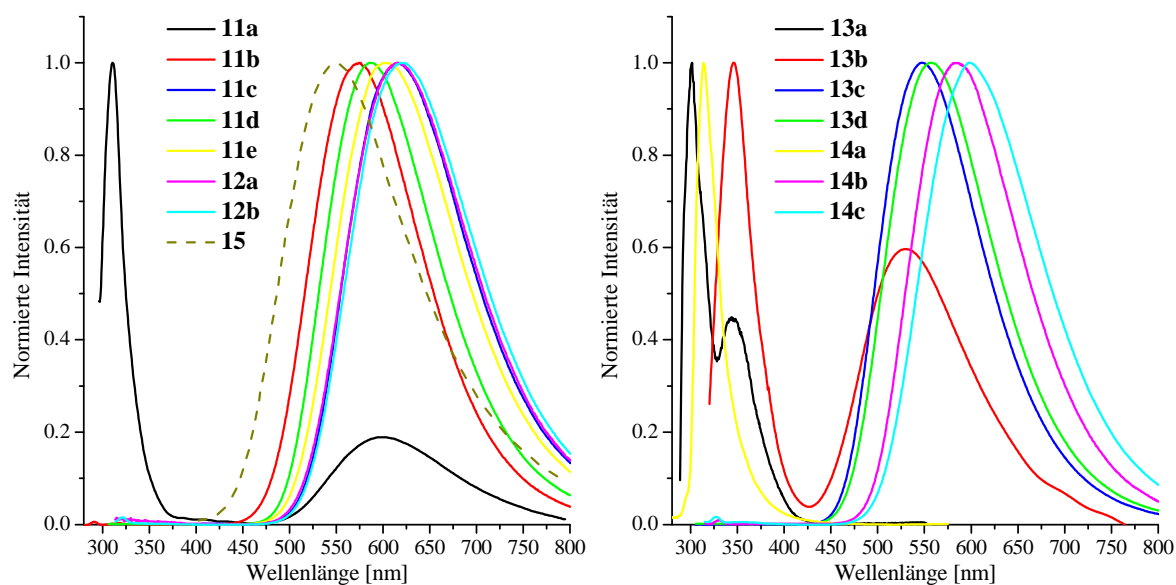


Abbildung 4.23: Emissionsspektren von **11** - **15** in Cyclohexan.

Eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlängen der Di-*iso*-propylbenzodiazaborole **12** in Cyclohexan um ca. 20 nm im Vergleich zu ihren Diethyl-Analoga **11a,e** zeigt, dass die Di-*iso*-propylbenzodiazaboroly-Gruppe ein etwas stärkerer Donor ist als die Diethylbenzodiazaboroly-Gruppe. Die Diphenylbenzodiazaboroly-Gruppe ist hingegen weniger elektronenreich, was sich in einer hypsochromen Verschiebung der Emissionsmaxima von **13b,c,d** in Cyclohexan von 39 nm - 45 nm im Vergleich zu den entsprechenden Werten von **11b,d,e** äußert. Die zusätzlichen Methyl-Gruppen am anellierten

4. Ergebnisse und Diskussion

Benzol-Ring der Benzodiazaborolyl-Einheiten von **14b,c** führen in Cyclohexan wieder zu einer bathochromen Verschiebung um 36 nm bzw. 41 nm (verglichen mit **13c,d**) und erhöhen demnach die Donor-Stärke. Das Emissionsmaximum von **15** in Cyclohexan liegt zwischen den sichtbaren Emissionsmaxima der anderen beiden Methyl-*o*-carborane **11b** und **13b**. Daher ist anzunehmen, dass die unsubstituierte Benzodiazaborolyl-Gruppe ($R^1 = H$) in **15** bezüglich ihrer Donor-Stärke zwischen der Diphenyl- und der Diethylbenzodiazaborolyl-Gruppe einzuordnen ist.

Da ähnliche langwellige Emissionen anderer *o*-Carboran-Derivate auf Aggregation der Chromophore zurückgeführt wurden, wurden Lumineszenz-Spektren des *tert*-Butyl-*o*-carborans **11d** bei verschiedenen Konzentrationen gemessen (Abb. 4.24). Dabei wurde kein ungewöhnlicher Zusammenhang zwischen der Lumineszenz-Intensität und der Konzentration festgestellt, was eindeutig Aggregate (und Excimere) als Quellen der langwelligeren Emissionen ausschließt.

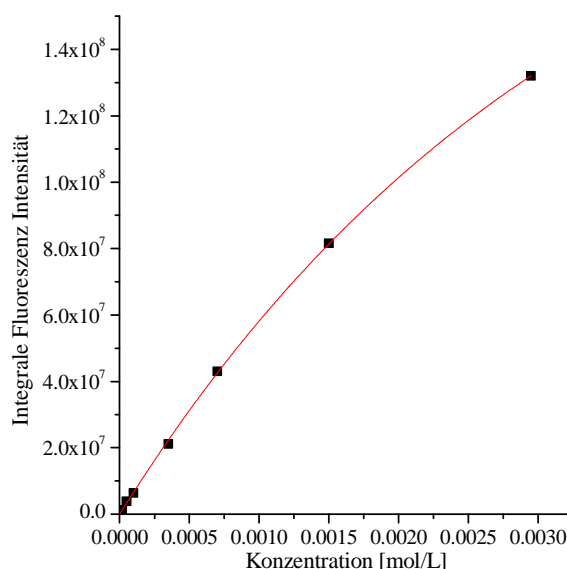


Abbildung 4.24: Konzentrationsabhängigkeit der Lumineszenz-Intensität von **11d** in Cyclohexan. Anpassungsfunktion: $y = y_0 \cdot (1 - 10^{(-129.354 \cdot x)})$, $R^2 = 0.99986$.

Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz-Intensität F :

$$F = \Phi_F \cdot A = \Phi_F \cdot (1 - T) = \Phi_F \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot d \cdot c}); \Phi_F: \text{Quantenausbeute, } A: \text{Absorption, } T: \text{Transmission, } \varepsilon: \text{Absorptionskoeffizient, } d: \text{Schichtdicke, } c: \text{Konzentration.}$$

Die Emissionsspektren aller *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane weisen Solvatochromie auf. Die Maxima der sichtbaren Emissionen von **11**, **12**, **13b,c,d** und **14b,c** im polaren Lösungsmittel Dichlormethan treten im Vergleich zu Cyclohexan bathochrom verschoben auf und liegen zwischen 646 nm (**13b**) und 757 nm (**11c**). Die Stokes-Verschiebungen reichen von 19030 cm^{-1} (**11a**) bis 21340 cm^{-1} (**11c**). Mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung

4. Ergebnisse und Diskussion

(Gleichung 2; Abschnitt 2.1.3) wurden aus Auftragungen der Stokes-Verschiebungen gegen die Orientierungspolarisationen der verschiedenen Lösungsmittel Übergangsdipolmomente berechnet. Mit einem Onsager-Radius von 3.52 Å, der aus den Röntgenstrukturanalysen abgeschätzt wurde, wurden Werte von 6.9 D (**12**) bis 10.9 D (**14c**) erhalten. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass der angeregte Zustand stärker polarisiert ist als der Grundzustand und dass die langwelligen Emissionen von einem ausgeprägten intramolekularen Ladungstransfer (CT; Charge Transfer) begleitet sind.

Zusätzlich zu den CT-Banden zeigen die Verbindungen **11a** und **13a** in Cyclohexan Emissionen im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max, Em}}$ [nm] = 311 (**11a**), 345 (**13a**)) (und **15** in THF; $\lambda_{\text{max, Em}}$ = 311 nm) (Abb. 4.23).^c Wahrscheinlich öffnet eine geringere Rotationsbarriere um die C1-B2-Bindung in diesem Lösungsmittel einen Pfad zu einem anderen angeregten Zustand, dessen Geometrie der Struktur des Grundzustandes ähnelt. Die Verbindung **14a** zeigt nur eine Emissionsbande im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max, Em}}$ = 314 nm in Cyclohexan). Bei **13a** wurden zwei kurzwellige Emissionsbanden beobachtet ($\lambda_{\text{max, Em}}$ = 302 nm, 346 nm in Cyclohexan).

Tabelle 4.6: Emissionsmaxima [nm] der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11** - **15**.

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
11a	561	311, 596 ^[a]	678	692 ^[e]	720 ^[e]	720
11b	573	574	640	662	683	692
11c	613	615	698	720	751	757
11d	611	587	657	675	709	713
11e	631	602	669	695	719 ^[e]	726
12a	654	616	678	711 ^[e]	728 ^[e]	744
12b	627	620	679	709	729	739
13a	-	302, 346 ^[b]	- ^[f]	- ^[f]	-	417
13b	523	345, 534 ^[c]	582	611	-	646
13c	557	548	599	631	652	665
13d	573	557	606	641	662	669
14a	-	314	317	317	- ^[g]	317
14b	606	584	641	680	697	720
14c	621	598	657	697	712 ^[e]	733
15	595	551	608	581	311, 694 ^[d]	- ^[f]

[a] Relative Intensität: 1 : 0.19; [b] Relative Intensität: 1 : 0.45; [c] Relative Intensität: 1 : 0.59; [d] Relative Intensität: 1 : 0.33; [e] Aufgrund von langsamer Zersetzung während der Messungen wurden keine Emissionsspektren mit reproduzierbaren Quantenausbeuten erhalten. Die Position der Maxima veränderte sich jedoch nicht; [f] Die Lumineszenz-Intensität war zu schwach, um verlässliche Spektren zu erhalten; [g] Schnelle Zersetzung in Lösung.

^c Zusätzliche UV-Emissionsbanden wurden auch bei anderen Verbindungen und in anderen Lösungsmitteln gemessen. In diesen Fällen konnte jedoch nicht absolut sicher gestellt werden, dass die UV-Emissionsbanden nicht zum Teil durch Hydrolyse-Produkte verursacht wurden. Daher werden diese Fälle hier nicht diskutiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Quantenausbeuten Φ_F (Tabelle 4.8) der *tert*-butyl- und trimethylsilyl-substituierten Benzodiazaborolyl-*o*-carborane in Cyclohexan (14 % (**12b**) bis 45 % (**14c**)) sind signifikant höher als die ihrer entsprechenden Analoga mit kleineren Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom (< 1 % - 8 %). Vor dem Hintergrund, dass eine Restriktion von intramolekularen Rotationsprozessen die Quantenausbeute steigert (s. Abschnitt 2.1.4), ist dies eine Folge der stark eingeschränkten Rotation um die C1-B2-Bindung in **11d,e**, **12b**, **13c,d** und **14b,c**, die auch aus den NMR-Spektren ersichtlich ist (Abschnitt 4.2.2). Mit steigender Lösungsmittel-Polarität nehmen strahlungslose Desaktivierungs-Prozesse offensichtlich zu, sodass die Quantenausbeuten in Dichlormethan auf Werte von 6 % bis < 1 % (**13c**) sinkt.

Tabelle 4.7: Stokes-Verschiebungen und Übergangsdipolmomente^[a] ($\mu_A - \mu_G$) der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11** - **15**.

	Feststoff	Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]					$\mu_A - \mu_G$ ^[b] [D]
		CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM	
11a	16060	1960 / 15660	4870 / 17870	18430	19280	6390 / 19030	8.4
11b	16520	16480	18510	19100	19620	19800	8.1
11c	15100	18050	19700	20300	21860	21340	8.3
11d	16160	17420	19010	19610	20310	20330	7.6
11e	20260	18090	19520	20100	20900	20870	7.4
12a	17270	18560	19590	20390	20760	21030	6.9
12b	16200	18320	19500	20180	20660	20740	6.9
13a	-	1850 / 6600	-	-	-	1830 / 11170	- ^[c]
13b	15340	5540 / 15880	17420	18380	-	19200	8.0
13c	17030	16510	17880	18850	19340	19560	7.7
13d	15620	16920	18290	19190	19680	19890	7.6
14a	-	1840	2060	2420	-	2010	-
14b	16550	16420	17750	18810	19160	19680	8.4
14c	14590	14120	18420	19410	19630	20150	10.9
15	16460	17300	19290	19230	2500 / 21750	-	8.6

[a] Orientierungspolarisation^[173] der verschiedenen Lösungsmittel: CyH 0.001, CHCl₃ 0.185, THF 0.210, DCM 0.217. Aufgrund von π -Wechselwirkungen sind die Stokes-Verschiebungen in Toluol meist größer als es aufgrund der Orientierungspolarisation von Toluol (0.013) zu erwarten ist.^[174] Diese Werte wurden daher bei den Lippert-Mataga-Auftragungen nicht berücksichtigt; [b] Diese Werte gelten nur für die langwelligen Emissionen (falls diese vorhanden sind); [c] Für eine sinnvolle Bestimmung des Übergangsdipolmoments sind nicht genügend Datenpunkte vorhanden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.8: Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_F [%] der *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carborane **11** - **15** (UV / Vis).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
11a	51	< 1 / < 1	< 1 / < 1	-	-	< 1 / < 1
11b	65	8	7	5	2	3
11c	30	6	2	2	1	1
11d	42	32	11	6	2	3
11e	30	18	9	5	-	2
12a	5	1	1	-	-	< 1
12b	58	14	5	2	1	1
13a	-	1	-	-	-	< 1
13b	25	< 1 / < 1	< 1	< 1	-	< 1
13c	70	38	27	14	1	6
13d	58	40	15	8	1	3
14a	-	< 1	< 1	< 1	-	< 1
14b	55	33	13	5	1	2
14c	27	45	14	2	-	1
15	33	< 1	< 1	< 1	< 1 / < 1	-

4.2.4.3 Emission im Festkörper

An dieser Stelle sei zunächst erwähnt, dass die im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch untersuchten festen Schichten, die durch Sublimation auf Quarzplatten hergestellt wurden, praktisch die gleichen Emissionsfarben zeigten (für Beispiele siehe Abb. 4.26), wie die Einkristalle (Abb. 4.25), die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden. Dies weist darauf hin, dass die molekularen Konformationen in den Schichten und in den Kristallen ähnlich sind. Im Vergleich zu den Cyclohexan-Lösungen erscheinen die sichtbaren Emissionen der festen Proben der *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carborane mit Ausnahme von **13a** und **14a** entweder hypsochrom verschoben (**11a**, **13b**), bei ähnlicher Wellenlänge (**11b**, **11c**) oder bathochrom (**11d,e**, **12**, **13c,d**, **14b,c**, **15**) verschoben, was unterschiedliche Wechselwirkungen im Festkörper nahe legt (Tabelle 4.6; Abb. 4.27). Mit Ausnahme von Verbindung **12a** wurden bei allen im Festkörper lumineszierenden und strukturell charakterisierten *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carboranen näherungsweise rechtwinklige Anordnungen der Boroly-Ebene zur C1-C2-Achse des Clusters vorgefunden ($\psi = 67.5^\circ - 92.4^\circ$) (Abschnitt 4.2.3). Bei der Di-*iso*-propylbenzodiazaboroly-Verbindung **12a**, bei der im Einkristall zumindest bei den nicht fehlgeordneten Molekülen eine nahezu koplanare Anordnung vorliegt ($\psi = 12.2^\circ$), beträgt die Intensität der Festkörper-Lumineszenz (Quantenausbeute $\Phi_F = 5\%$) nur etwa ein Zehntel von der ihres Diethyl-Analogons **11a** ($\Phi_F = 51\%$) und bei den Verbindungen **13a** und **14a** ($\psi = 16.6^\circ$ (**13a**), 12.2° (**14a**)) war keine Lumineszenz im Festkörper nachweisbar. Diese Resultate geben Grund zu der Annahme, dass

4. Ergebnisse und Diskussion

die Ausrichtung der Diazaborolyl-Ebene bezüglich des C1-C2-Vektors von entscheidender Bedeutung für die Erreichbarkeit des angeregten CT-Zustandes ist. Die schwache Festkörper-Lumineszenz von **12a** ist auf einen geringen Anteil von fehlgeordneten Molekülen mit einem größeren Torsionswinkel ψ zurückzuführen (s. Abschnitt 4.2.3).

Bei den übrigen *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen **11**, **12b**, **13b,c,d**, **14b,c** und **15** sind die Quantenausbeuten Φ_F im Festkörper deutlich höher als in Lösung und reichen von 25 % (**13b**) bis 70 % (**13c**) (Tabelle 4.8). Dies kann wieder durch Restriktion der molekularen Beweglichkeit und durch intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper erklärt werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind dies die höchsten bisher beschriebenen Quantenausbeuten von festen Carboranen.

Um Phosphoreszenz auszuschließen wurde die Lumineszenz-Lebenszeit von festem **13b** bestimmt. Diese beträgt 5.2 ns, was eindeutig beweist, dass den beobachteten langwelligen Emissionen Fluoreszenz-Prozesse zugrunde liegen.^d

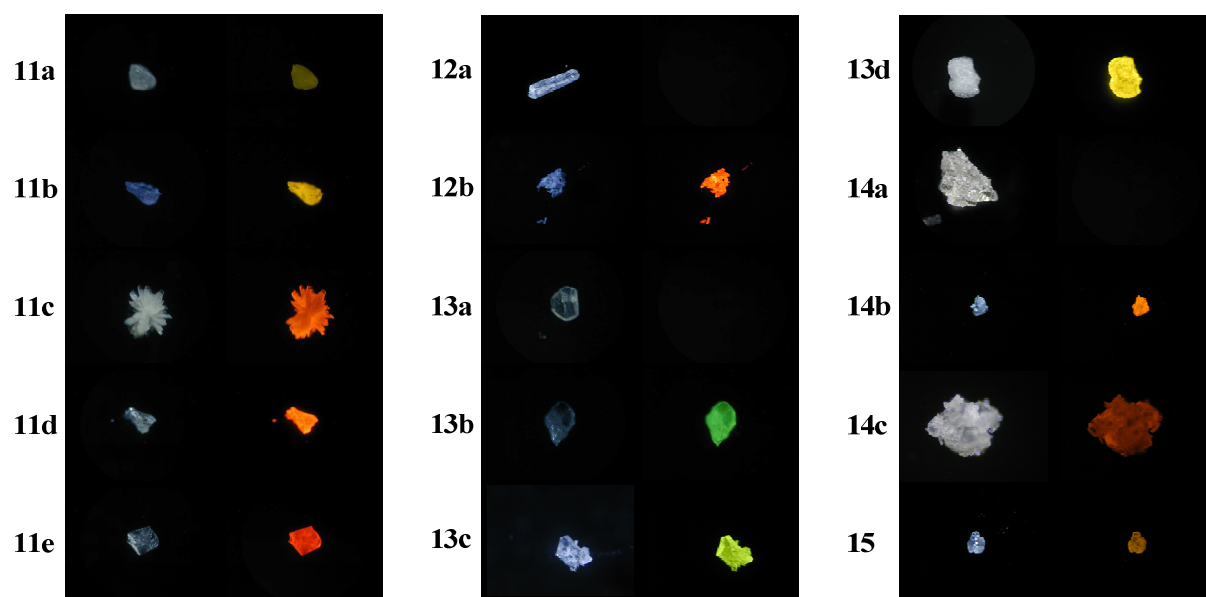


Abbildung 4.25: Fotos von Kristallen von **11** - **15**. Linke Spalten: Ohne UV-Bestrahlung. Rechte Spalten: Unter UV-Bestrahlung bei 350 nm. Bei **13a** und **14a** wurde keine Festkörper-Lumineszenz gemessen. Die schwache Festkörper-Lumineszenz von **12a** wurde von der Kamera nicht detektiert.

^d Die Lumineszenz-Lebenszeiten weiterer *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane sind Bestandteil eines weiteren Forschungsprojekts in der Arbeitsgruppe PC I der Universität Bielefeld unter Leitung von Dr. A. Brockhinke und werden daher hier nicht genannt.

4. Ergebnisse und Diskussion

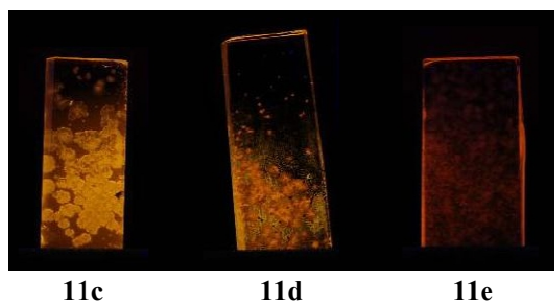


Abbildung 4.26: Lumineszierende Schichten von **11c,d,e** auf Quarzplatten unter UV-Bestrahlung (365 nm).

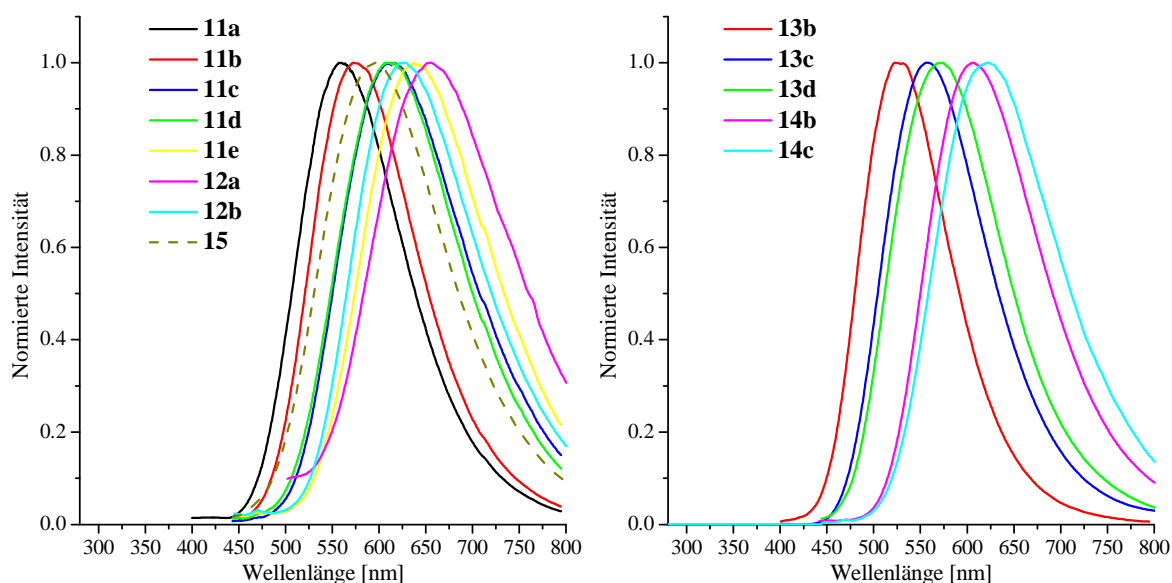


Abbildung 4.27: Emissionsspektren von **11 - 15** im Festkörper.

4.2.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Die Molekülgeometrien aller *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11 - 15** sowie einer Modellverbindung, 1-[C₆H₄(NH)₂B]-1,2-C₂B₁₀H₁₁ **LII**, wurden auf dem B3LYP/6-31G*-Theorieniveau ohne Symmetrie-Beschränkungen optimiert. Die Tendenzen bei den C1-B2- und C1-C2-Bindungslängen, die bei den Röntgenstrukturanalysen beobachtet wurden (Abschnitt 4.2.3), wurden von den Rechnungen reproduziert (Tabelle 4.9). Die berechneten Werte für die C1-C2-Bindungslängen sind größer als die experimentelle Werte, was jedoch typisch ist für *o*-Carboran-Geometrien, die auf diesem Theorieniveau optimiert wurden.^[75,129] Energiebarrieren für die Rotation um die C1-B2-Bindung betragen 3.5 kcal·mol⁻¹ bei **11a**, 2.9 kcal·mol⁻¹ bei **12a**, 3.8 kcal·mol⁻¹ bei **13a** und 3.7 kcal·mol⁻¹ bei **14a**. Zwei Minima wurden für diese Strukturen gefunden, von denen eines eine näherungsweise koplanare Anordnung der Benzodiazaborolyl-Ebene und der C1-C2-Achse darstellt ($\psi = 13.9^\circ$ (**11a**), 14.3° (**12a**), 5.5° (**13a**), 1.8° (**14a**)) und das andere einer rechtwinkligen Orientierung gleich

4. Ergebnisse und Diskussion

kommt ($\psi = 91.3^\circ$ (**11a**), 88.8° (**12a**), 91.3° (**13a**), 89.6° (**14a**)). Das koplanare Minimum liegt bei **11a** und **12a** um $1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $1.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ tiefer als das rechtwinklige. Bei **13a** und **14a** ist diese Differenz aufgrund der intramolekularen CH- π -Wechselwirkungen etwas größer ($3.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**13a**), $3.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**14a**)) (vgl. Abschnitt 4.2.3). Die Energie der intermolekularen CH- π -Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur von **11a** wurde anhand der Modellverbindungen **XXIII** und **LII** berechnet und beträgt $3.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 4.9: Vergleich von berechneten und experimentellen Bindungslängen der C-Benzodiazaborolylo-carborane **11** - **15**.

	Bindungslängen [Å]			
	ber.		exp.	
	C1-B2	C1-C2	C1-B2	C1-C2
11a ^[a]	1.604	1.656	-	-
11a ^[b]	1.610	1.676	1.594(2)	1.670(1)
11b	1.608	1.714	1.605(3) 1.600(3)	1.684(2) 1.687(2)
11c	1.608	1.764	1.600(2) 1.609(2)	1.730(2) 1.701(2)
11d	1.611	1.820	1.606(1)	1.756(1)
11e	1.610	1.750	1.605(1)	1.710(1)
12a ^[a]	1.614	1.664	1.604(2)	1.664(1)
12a ^[b]	1.618	1.686	-	-
12b	1.616	1.761	-	-
13a ^[a]	1.596	1.659	1.586(2)	1.670(2)
13a ^[b]	1.605	1.664	-	-
13b	1.605	1.692	1.591(2)	1.686(2)
13c	1.606	1.765	1.595(2)	1.750(2)
13d	1.605	1.729	1.595(2)	1.707(2)
14a ^[a]	1.596	1.657	1.585(2)	1.656(1)
14a ^[b]	1.606	1.665	-	-
14b	1.606	1.766	1.597(3) 1.595(3)	1.743(3) 1.738(3)
14c	1.605	1.730	1.594(2)	1.719(2)
15	1.581	1.685	1.580(1)	1.669(1)

[a] Torsionswinkel $\psi = 0^\circ$; [b] Torsionswinkel $\psi = 90^\circ$. (s. Abb. 4.17).

Abbildung 4.28 zeigt am Beispiel der Modellverbindung **LII** wichtige Molekülorbitale bei verschiedenen Orientierungen der Borolylo-Ebene zur C1-C2-Achse ($\psi = 0^\circ$ und 90°). Wie erwartet (vgl. Abschnitt 2.2.5) befindet sich das HOMO auf der Benzodiazaborolylo-Gruppe (Bezeichnung: $\pi(\text{borolylo})$). Das LUMO besteht aus dem freien p-Orbital des Bor-Atoms der Borolylo-Gruppe und beträchtlichen Beiträgen vom C₆H₄-Ring und dem Cluster. Zur Unterscheidung von den anderen Orbitalen, LUMO+1 und LUMO+2, wird dieser Orbitaltyp

4. Ergebnisse und Diskussion

hier als πB^* -Orbital bezeichnet. In der koplanaren Geometrie ($\psi = 0^\circ$) ist das LUMO+1 ein antibindendes Orbital des C_6H_4 -Rings und wird als $\pi^*(boroly)$ -Orbital bezeichnet, während das LUMO+2 ein antibindendes Orbital des Clusters ist und mit „cage*“ betitelt wird. Interessanter Weise ist die Reihenfolge der $\pi^*(boroly)$ - und cage*-Orbitale bei der rechtwinkligen Geometrie ($\psi = 90^\circ$) umgekehrt.

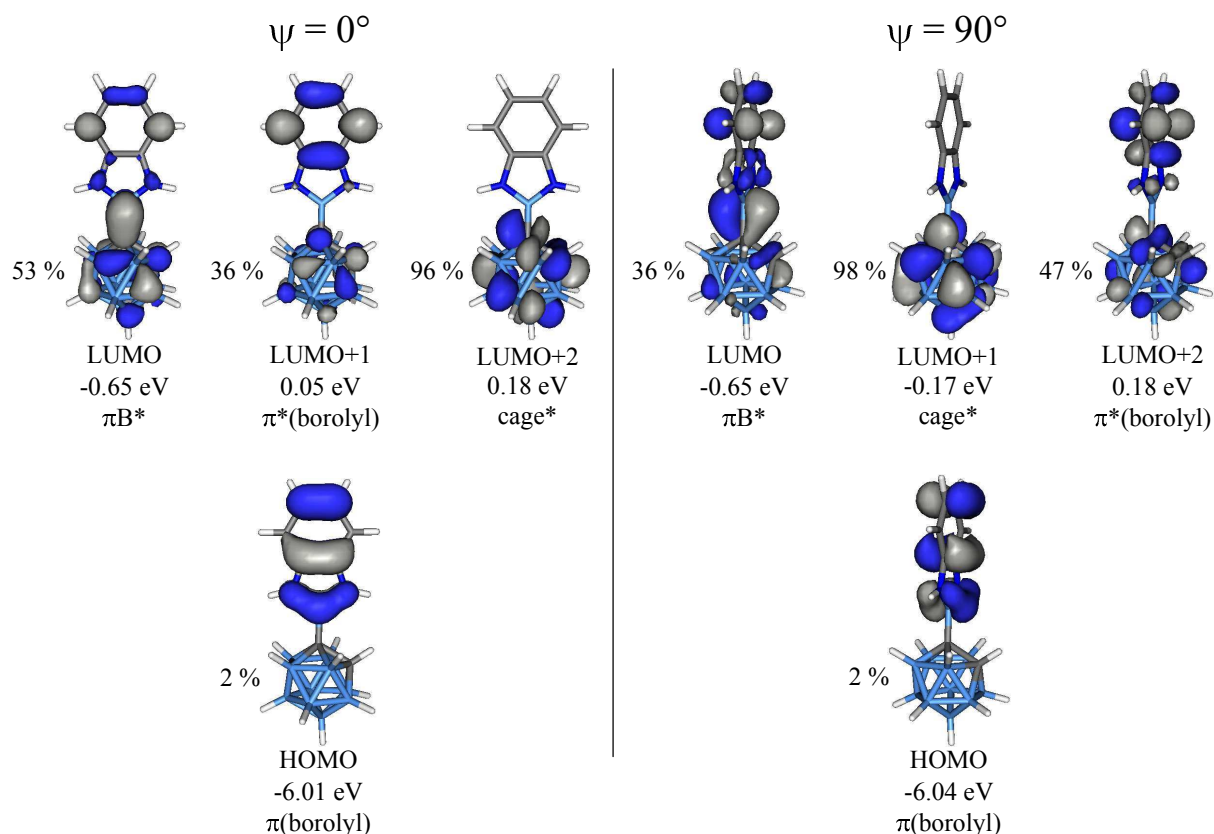


Abbildung 4.28: Wichtige Molekülorbitale der Modellverbindung **LII** bei Borolyl-Orientierungen mit $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 90^\circ$. Die Prozentangaben sind die Cluster-Beiträge zu den Molekülorbitalen.

Abbildung 4.29 fasst die wichtigen Molekülorbitale der optimierten Geometrien von **11** - **15** und ihre Energien zusammen. In allen Fällen ist das HOMO auf der Benzodiazaboroly-Gruppe zu finden und liegt im Bereich von -5.61 eV (**14b**) bis -6.03 eV (**15**). Das LUMO ist bei den meisten Geometrien das πB^* -Orbital. Ausnahmen bilden Verbindung **11c**, in der ein tief liegendes antibindendes π -Orbital des Phenyl-Rings an C2 das LUMO darstellt, sowie die koplanaren Geometrien ($\psi = 0^\circ$) der Diphenylbenzodiazaboroly-Verbindungen **13a** und **14a**, bei denen entsprechende antibindende π -Orbitale auf einem der *N*-Phenyl-Ringe energetisch niedriger liegen als das πB^* -Orbital. Das antibindende Cluster-Orbital (cage*) liegt in allen Fällen wesentlich höher als das πB^* -Orbital. Daher spielt der Cluster für den Absorptionsprozess lediglich eine induktive Rolle.

4. Ergebnisse und Diskussion

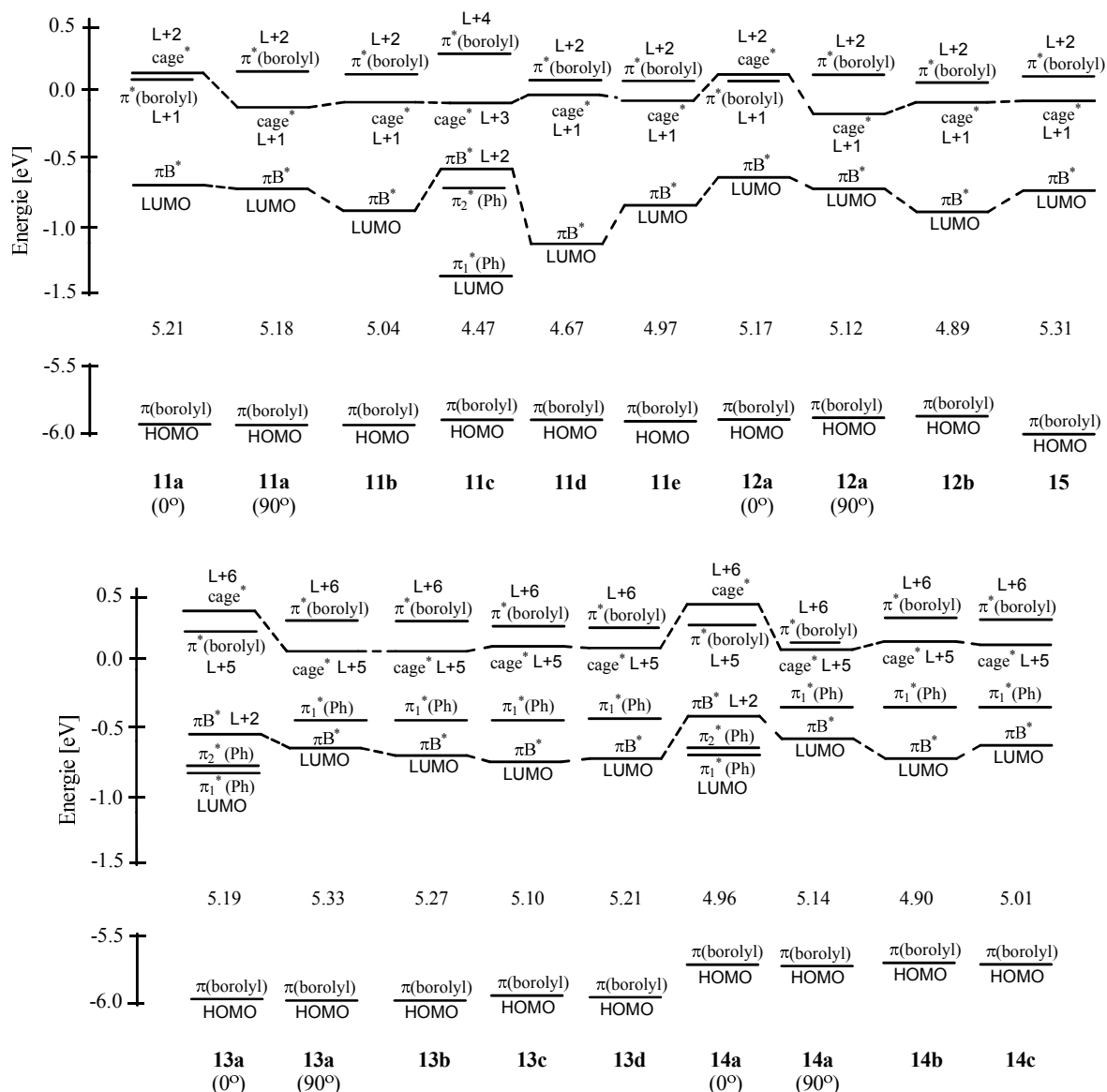


Abbildung 4.29: Relative Energien wichtiger Molekülorbitale von **11** - **15**. Die Zahlenwerte zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus sind die HOMO-LUMO-Lücken in eV.

Die berechneten HOMO-LUMO-Lücken liegen mit Ausnahme der Verbindungen **11c,d** zwischen 4.90 eV (**14b**) und 5.33 eV (**13a**). Verbindung **11c** besitzt eine HOMO-LUMO-Lücke von 4.47 eV, was auf das tief liegende π^* -Orbital des Phenyl-Rings zurückzuführen ist. Bei **11d** bedingt ein besonders tief liegendes πB^* -Orbital eine HOMO-LUMO-Lücke von 4.67 eV. Eine Ursache hierfür ist allerdings nicht klar ersichtlich.

Die HOMOs der Verbindungen **14** liegen deutlich höher als die ihrer Analoga **13a,c,d** und ihre HOMO-LUMO-Lücken sind um ca. 0.2 eV kleiner. Dieser Trend steht mit den langwelligeren Absorptionsmaxima der Verbindungen **14** im Einklang (vgl. Abschnitt 4.2.4.1).

4. Ergebnisse und Diskussion

TD-DFT-Rechnungen zufolge sind die Absorptionsspektren für alle Geometrien im Wesentlichen durch $\pi(\text{boroly})-\pi\text{B}^*$ -Übergänge mit Oszillator-Stärken von 0.086 - 0.339 geprägt. In den Fällen, in denen Phenyl-Ringe entweder an den Stickstoff-Atomen der Diazaboroly-Einheit oder am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom vorhanden sind, sind auch Übergänge von der Diazaboroly-Einheit in π -Orbitale der Phenyl-Ringe möglich. Diese haben jedoch meist geringere Oszillator-Stärken.

Um Einblicke in den Ursprung der bemerkenswert langwelligen Emissionen der Benzodiazaboroly-*o*-carborane zu gewinnen, wurden die Geometrien des ersten angeregten Zustandes (S_1) am Beispiel der Modellverbindung **LII** im Detail studiert. Dazu wurden die S_1 -Geometrien ausgehend von Startgeometrien mit unterschiedlichen Torsionswinkeln ψ optimiert, wobei ψ im Intervall von 0° bis 90° in 10° -Schritten variiert wurde. Dabei zeigte sich, dass die C1-C2-Bindungslänge im S_1 -Zustand stark vom Torsionswinkel ψ abhängt. Wie in Abbildung 4.30 gezeigt, beträgt diese für $\psi = 0^\circ - 30^\circ$ ca. 1.6 \AA und für $\psi = 40^\circ - 90^\circ$ ca. 2.4 \AA . Folglich existieren in Abhängigkeit von der Boroly-Orientierung zwei verschiedene S_1 -Geometrien („geschlossen“ und „offen“). Diese wurden auch an den Beispielen der Verbindungen **11a** und **13a** gefunden.

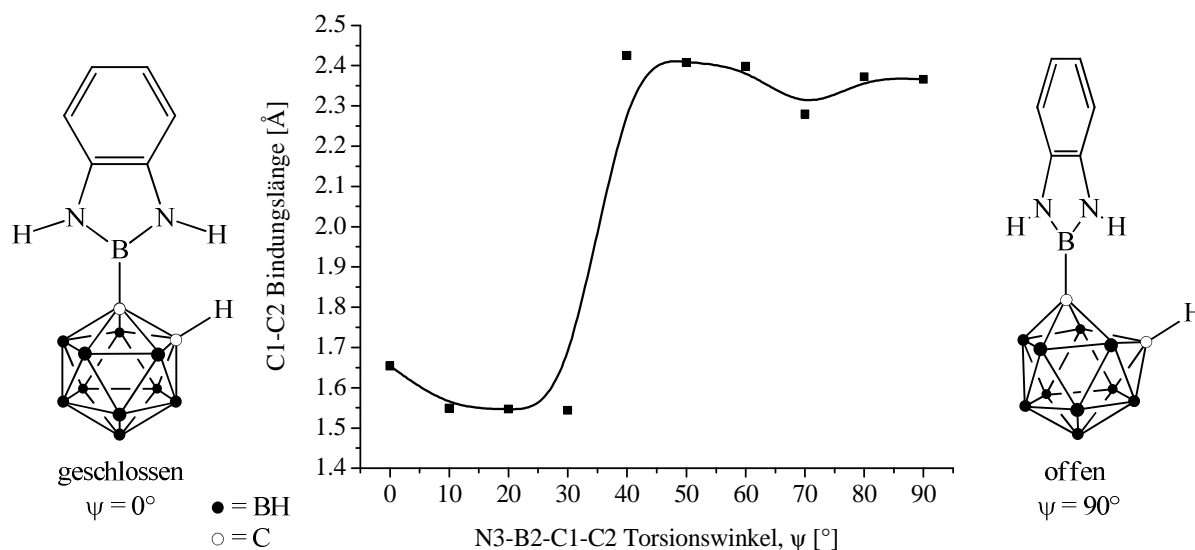


Abbildung 4.30: C1-C2-Bindungslänge der Geometrie des ersten angeregten Zustandes (S_1) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ψ am Beispiel der Modellverbindung **LII**.

Die Grenzorbitale der S_1 -Geometrien der Modellverbindung **LII** sind in Abbildung 4.31 dargestellt (Diese wurden für den S_0 -Zustand berechnet, sodass LUMO und HOMO dem höchsten und zweit höchsten einfach besetzten Orbital im S_1 -Zustand entsprechen). Im Falle der geschlossenen S_1 -Geometrie bei $\psi = 0^\circ$ entspricht das LUMO dem πB^* -Orbital,

4. Ergebnisse und Diskussion

wohingegen das antibindende Cluster-Orbital (*cage**) das LUMO der offenen S_1 -Geometrie bei $\psi = 90^\circ$ ist. Laut TD-DFT-Rechnungen ist der HOMO-LUMO-Übergang bei der geschlossenen Geometrie im UV-Bereich zu erwarten und bei der offenen im roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Dies deutet darauf hin, dass der Cluster bei der langwelligen Emission der *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carborane eine entscheidende Rolle spielt.

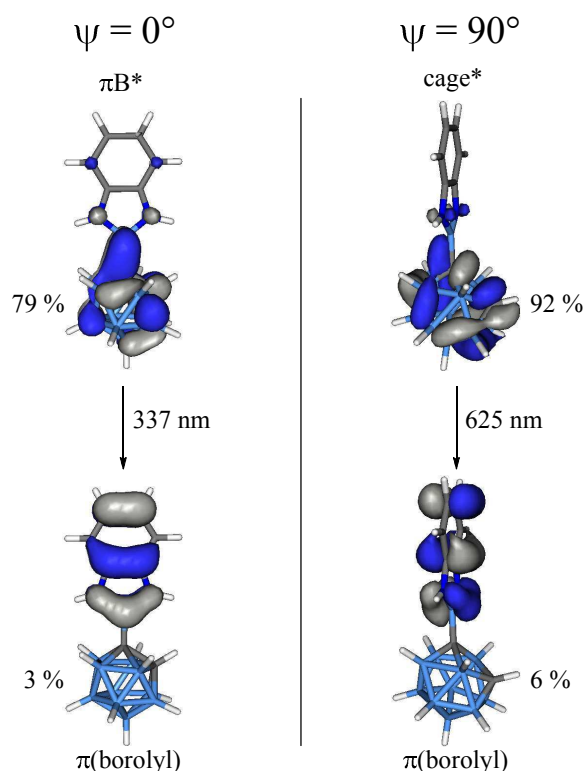


Abbildung 4.31: Molekülorbitale der Modellverbindung **LII**, die am Emissionsprozess bei verschiedenen Diazaboroly-Orientierungen ($\psi = 0^\circ$ und $\psi = 90^\circ$) beteiligt sind. Die Prozentangaben sind die Cluster-Beiträge zu den Molekülorbitalen.

Die UV-Emission entspricht eher einem lokalen Übergang vom πB^* -Orbital mit gewissen Cluster-Beiträgen in das $\pi(\text{boroly})$ -Orbital. Die sichtbare Emission ist ein CT-Übergang, bei dem Ladung vom Cluster zurück auf die Benzodiazaboroly-Gruppe übertragen wird.

Eine vernachlässigbare Oszillator-Stärke (< 0.0000) für den HOMO-LUMO-Übergang der S_1 -Geometrie von **13a** bei $\psi = 0^\circ$ passt zum Fehlen jeglicher Lumineszenz vom Festkörper von **13a** (und **14a**), in dem ein kleiner Winkel ψ vorgefunden wurde.

4. Ergebnisse und Diskussion

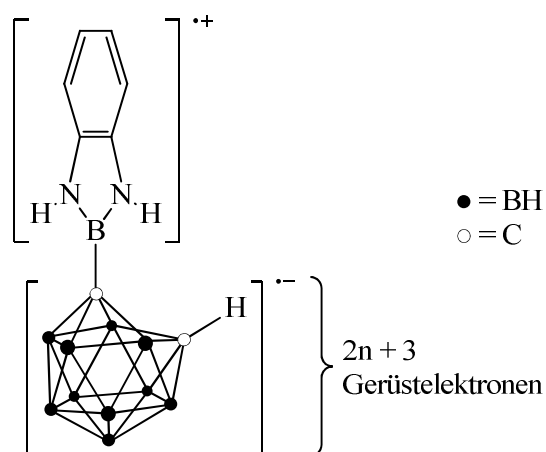


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung des CT-Zustandes der Modellverbindung **LII**.

Die offene S_1 -Geometrie von **LII** lässt sich näherungsweise als eine zwitterionische Struktur beschreiben, in der ein Benzodiazaborolyl-Radikalkation an ein Carboranyl-Radikalanion mit $2n+3$ Gerüstelektronen gebunden ist (Abb. 4.32). Der CC-Abstand im Cluster ähnelt mit 2.366 \AA dem entsprechenden Wert im Radikalanion **XLIV** des 1,2-Diphenyl-*o*-carborans (2.389 \AA) (Abschnitt 2.3.3). Die Benzodiazaborolyl-Einheit weist eine Verzerrung in Richtung einer chinoiden Struktur auf (vgl. Abschnitt 2.2.5).

4.2.6 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie

Auf Basis der im voran gegangenen Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse ist es naheliegend die Struktur des Clusters in möglichen anionischen *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen in guter Näherung als Modell für die Cluster-Geometrie im angeregten CT-Zustand zu betrachten. Darüber hinaus sind das Redox-Verhalten und die Strukturen möglicher reduzierter (und oxidierter) Spezies vor dem Hintergrund einer potentiellen Anwendung in opto-elektronischen Bauelementen von Interesse. Daher wurden die Verbindungen **11c,d,e** mit elektrochemischen Methoden untersucht. Stromspitzen-Potentiale der Cyclovoltammogramme, die in Acetonitril und Dichlormethan gemessen wurden, sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran mit angegeben.^[129,175]

Die untersuchten Verbindungen wurden bei $0.90 \text{ V} - 1.02 \text{ V}$, bezogen auf das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar, irreversibel oxidiert, was typisch ist für 1,3,2-Diazaborole (vgl. Abschnitt 2.2.4). In den meisten Fällen wurde eine Zwei-Elektronen-Reduktion beobachtet, deren Produkt in zwei separaten Ein-Elektronen-Übertragungsschritten zur neutralen Spezies reoxidiert wurde. Die typische Gestalt dieser Cyclovoltammogramme ist in Abbildung 4.33 am Beispiel von **11e** in Acetonitril gezeigt. Beim *tert*-Butylcarboran **11d** in Acetonitril ist auch der kathodische Teil der Reduktionswelle in zwei Ein-Elektronen-Übertragungsschritte aufgespalten (Abb. 4.33). Die Abstände zwischen den kathodischen und anodischen Stromspitzen-Potentiale (ΔE) sprechen für reversible Vorgänge.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.10: Cyclovoltammetrische Daten der C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen **11c,d,e**. Die Potentiale E sind in Volt angegeben.

	E(Ox)	E(Red1) kathodisch	E(Red1) anodisch	ΔE	E(Red2) kathodisch	E(Red2) anodisch	ΔE
Acetonitril; Glas-Kohlenstoff-Arbeitslektrode							
11c	0.97	-1.75	-1.40	0.35	-	-1.63	0.12
11d ^[a]	0.97	-1.70	-1.44	0.26	-1.99	-1.79	0.20
11e	1.01	-1.87	-1.44	0.43	-	-1.75	0.12
1,2-Ph ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ ^[b]	-	-1.63	-1.50	0.13	-1.76	-1.68	0.08
Dichlormethan; Platin-Arbeitslektrode							
11c	0.90	-1.92	-1.54	0.38	-	-1.77	0.15
11d	0.97	-2.03	-1.57	0.46	-	-1.92	0.11
11e	1.02	-2.06	-1.50	0.56	-	-1.80	0.26
1,2-Ph ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	-	-1.92	-1.61	0.31	-	-1.80	0.12

[a] Halbstufen-Potentiale: -1.57 V, -1.89 V; [b] Halbstufen-Potentiale: -1.57 V, -1.72 V.

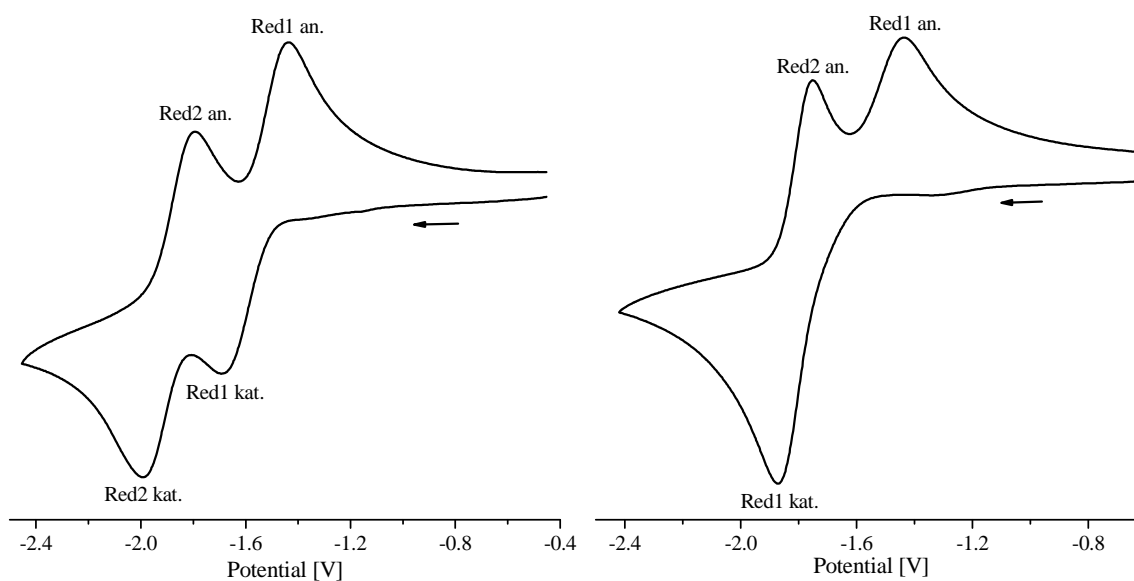


Abbildung 4.33: Cyclovoltammogramme von **11d** (links) und **11e** (rechts) in Acetonitril.

Die hier untersuchten C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane lassen sich bei ähnlichem Potential reduzieren wie 1,2-Diphenyl-*o*-carboran.^e Der Kurvenverlauf bei **11d** in Acetonitril erinnert

^e Cyclovoltammetrie wurde auch mit den anderen C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen durchgeführt. **14b,c** sind in Acetonitril unlöslich. Bei **11a**, **12a**, **13a**, **14a** und **15** wurde in Dichlormethan keine Reduktion im elektrochemisch zugänglichen Bereich beobachtet. Die Daten von **13c** in Acetonitril ähneln denen von **11d**. In den meisten anderen Fällen sind die Abstände zwischen den Stromspitzen-Potentiale der Reduktion deutlich größer, sodass nicht eindeutig klar ist, ob es sich um reversible Prozesse mit geringen Elektronentransfer-Raten oder um irreversible Reaktionen gefolgt von einer Oxidation des Folge-Produktes handelt (vgl. Abschnitt 4.4.6). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese Daten hier nicht diskutiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

an das Cyclovoltammogramm von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran in diesem Lösungsmittel.^[129] Diese Resultate weisen auf die Existenz von stabilen Radikal-Monoanionen der untersuchten *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carborane hin. Die Differenz der Halbstufen-Potentiale $E_{1/2}$ von **11d** ($\Delta E_{1/2} = 0.32$ V) ist etwa doppelt so groß wie bei 1,2-Diphenyl-*o*-carboran ($\Delta E_{1/2} = 0.15$ V), was dafür spricht, dass die Radikal-Monoanionen, zumindest in diesem Fall, deutlich stabiler gegenüber einer Disproportionierung ist. Durch reduktive spektroelektrochemische Untersuchungen an Verbindung **11d** wurden IR- und UV-Vis-Spektren von drei verschiedenen Spezies erhalten (Abb. 4.34), die der neutralen Verbindung **11d**, dem Monoanion $[\mathbf{11d}]^-$ und dem Dianion $[\mathbf{11d}]^{2-}$ zugeordnet werden können.

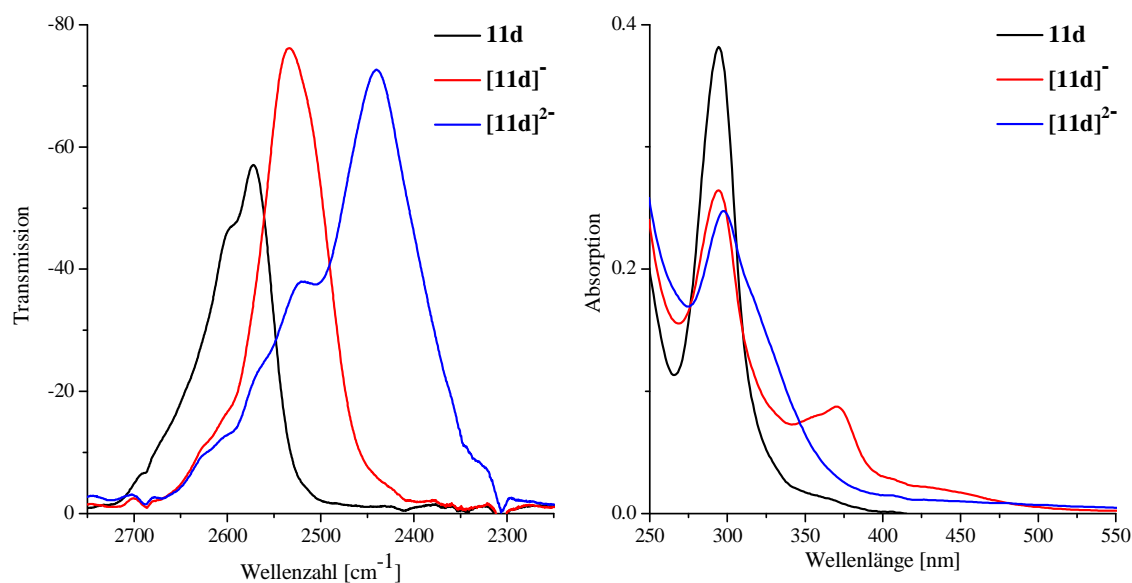


Abbildung 4.34: Veränderung der IR-Spektren (links) und UV-Vis-Spektren (rechts) von **11d** durch elektrochemische Reduktion.

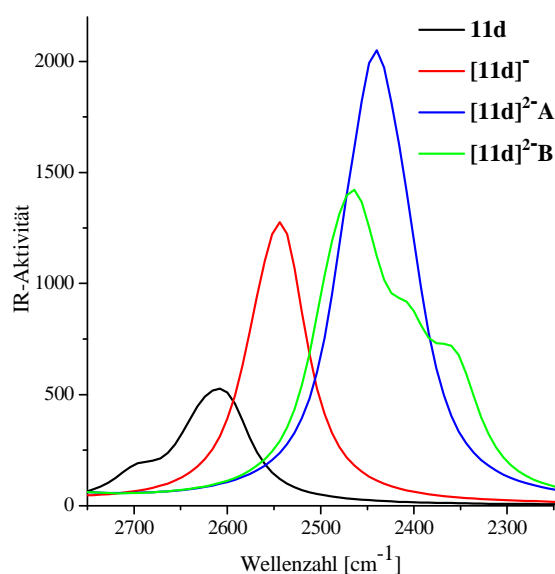


Abbildung 4.35: Simulation von IR-Spektren von **11d** und den entsprechenden Anionen auf Basis von Frequenz-Berechnungen für die optimierten Strukturen.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den IR-Spektren ist besonders die BH-Streckschwingungsbande charakteristisch. Diese tritt bei der neutralen Spezies **11d** bei 2572 cm^{-1} auf. Das IR-Spektrum des Monoanions [**11d**]⁻ zeigt diese Schwingungen in Form einer Bande bei 2534 cm^{-1} . Eine weitere Reduktion zum Dianion [**11d**]²⁻ führt zu einem breiten Signal, dessen Maximum bei 2440 cm^{-1} zu finden ist. Die Geometrien der beteiligten Spezies wurden mittels DFT-Rechnungen optimiert. Das Monoanion [**11d**]⁻ zeichnet sich durch einen deutlich verlängerten C1-C2-Abstand von 2.445 \AA aus. Für das Dianion [**11d**]²⁻ wurden mehrere Energieminima gefunden. Zwei der zugehörigen Geometrien sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Das Konformer [**11d**]²⁻**A** besitzt eine schalenförmige Struktur mit einem C1-C2-Abstand von 2.991 \AA . Im Konformer [**11d**]²⁻**B** bilden die beiden Cluster-Kohlenstoff-Atome zusammen mit vier Bor-Atomen eine nahezu ebene Fläche, bei der die Kohlenstoff-Atome gegenüber liegende Positionen einnehmen und einen Abstand von 3.245 \AA zueinander haben.

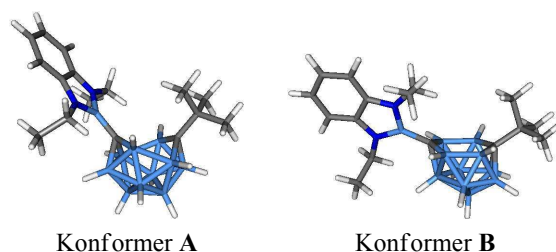


Abbildung 4.36: Ausgewählte optimierte Geometrien von [**11d**]²⁻.

Die simulierten IR-Spektren der optimierten Geometrien (Abb. 4.35) geben die Verschiebung der BH-Streckschwingungsbande durch Reduktion zu kleineren Wellenzahlen tendenziell richtig wieder. Die Übereinstimmung der Bandenform ist allerdings für die neutrale Spezies und das Monoanion deutlich besser als für die beiden Konformere des Dianions.

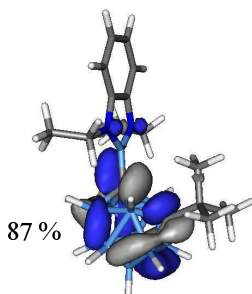


Abbildung 4.37: SOMO der optimierten Geometrie von [**11d**]⁻. Die Prozentangabe ist der Cluster-Beitrag zu diesem Molekülorbital.

Das UV-Vis-Spektrum von [**11d**]⁻ zeigt zwei deutliche Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max, Abs}} = 370\text{ nm}$ und 295 nm und eine weitere breite und schwache Bande bei ca. 430 nm .

Das SOMO der optimierten Geometrie von [**11d**]⁻ ist ein Orbital des Clusters mit einer antibindenden Wechselwirkung zwischen C1 und C2 (Abb. 4.37). Die Besetzung dieses Orbitals erklärt den stark verlängerten C1-C2-Abstand. Anhand von TD-DFT-Rechnungen und MO-Betrachtungen lässt sich der energieärmsten

4. Ergebnisse und Diskussion

Bande bei 430 nm ein CT-Übergang mit einer Oszillator-Stärke f von 0.0453 vom SOMO in das LUMO, das sich auf der Benzodiazaborolyl-Gruppe befindet, zuordnen (Abb. 4.38). Die energiereichste Bande bei 296 nm wird ebenfalls durch Übergänge vom SOMO in unbesetzte π (borolyl)-Orbitale geprägt, die bei höherer Energie liegen ($f = 0.1488$). Die mittlere Bande bei 371 nm entspricht Übergängen aus dem höchsten besetzten π -Orbital der Borolyl-Gruppe in das SOMO auf dem Cluster ($f = 0.1022$).

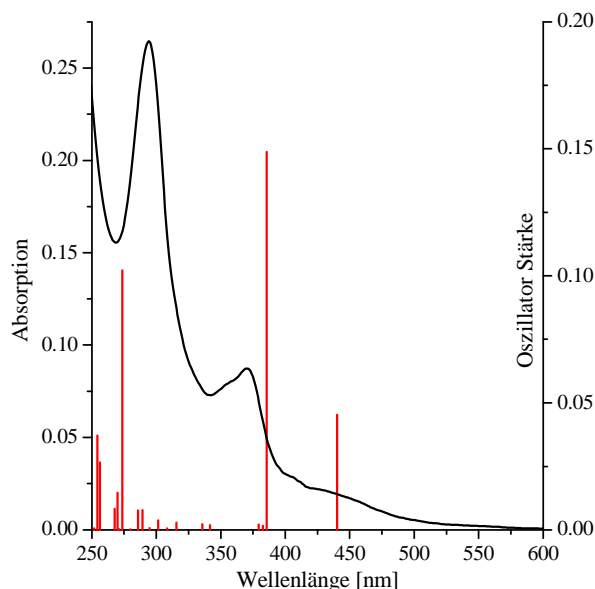


Abbildung 4.38: UV-Vis-Spektrum (schwarz) und berechnete Übergänge (rot) von $[11d]^-$.

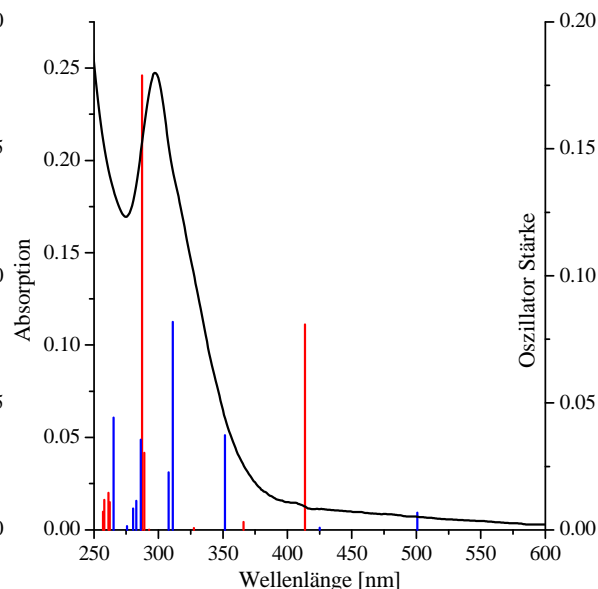


Abbildung 4.39: UV-Vis-Spektrum von $[11d]^{2-}$ (schwarz) und berechnete Übergänge von $[11d]^{2-}A$ (rot) und $[11d]^{2-}B$ (blau).

Im UV-Vis-Spektrum von $[11d]^{2-}$ ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 298 nm zu erkennen. Die mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen simulierten UV-Vis-Spektren der beiden Konformere $[11d]^{2-}A$ und $[11d]^{2-}B$ werden durch verschiedenen CT-Übergängen vom Cluster auf die Borolyl-Gruppe dominiert. Konformer $[11d]^{2-}A$ ist um $12.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als Konformer $[11d]^{2-}B$ und zeigt bei den simulierten IR-Spektren eine etwas bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ein Vergleich der simulierten und gemessenen UV-Vis-Spektren spricht jedoch eher für Konformer $[11d]^{2-}B$ (Abb. 4.39). Für andere Carboran-Dianionen wurden in Lösung dynamische Strukturen postuliert.^[124,125] Der Energie-Unterschied zwischen den beiden Konformeren von $[11d]^{2-}$ lässt dies auch in diesem Fall erwarten und die vergleichsweise breiten Banden in den IR- und UV-Vis-Spektren sprechen dafür, dass in Lösung verschiedene Konformere gleichzeitig existieren. Sichere Aussagen über die Struktur von $[11d]^{2-}$ sind auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse reduktiver spektroelektrochemischer Experimente mit **11c,e** gleichen denen von **11d**. Versuche anionische Benzodiazaborolyl-carborane durch Reduktion von **11c,d,e** mit Natrium in DME zu generieren führten zur Zersetzung der reduzierten Spezies, was sich in einer Farbänderung der zunächst gelben Lösung nach dunkelbraun äußerte. Bei der Reduktion von **11d** mit Natrium konnte *tert*-Butyl-*o*-carboran mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Andere Produkte wurden nicht identifiziert.

4.2.7 Versuche zur Synthese weiterer *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane

Um die Photolumineszenz-Quantenausbeuten von *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen durch eine stärkere Fixierung der molekularen Konformation weiter zu steigern, wurden Versuche unternommen Verbindungen diesen Typs mit sterisch anspruchsvollere Substituenten an den Stickstoff-Atomen des Diazaborolyl-Rings zu synthetisieren. Dazu sollte das Lithiumorganyl **16a** mit den 2-Fluor-1,3,2-benzodiazaborolen **9** und das *C*-Lithio-carboran **16b** mit den 2-Halogen-1,3,2-benzodiazaborolen **6d,e,g** und **9** in siedendem Toluol umgesetzt werden (Abb. 4.40). In keinem dieser Fälle konnte jedoch die Bildung der gewünschten Zielverbindungen festgestellt werden.

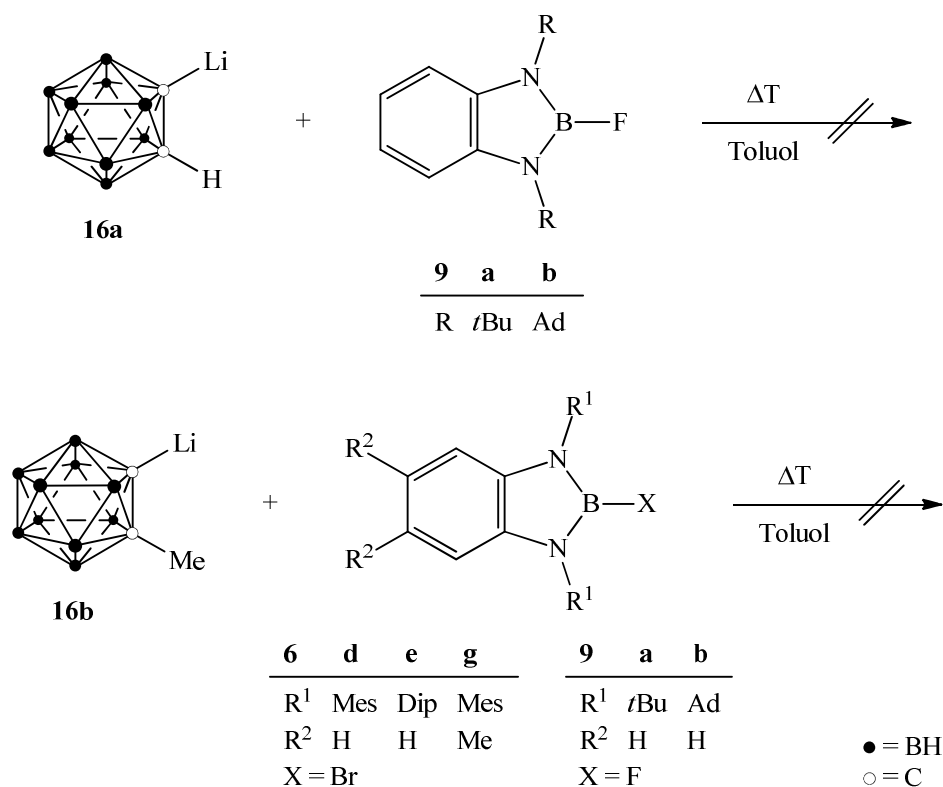


Abbildung 4.40: Weitere Versuche zur Umsetzung von *C*-Lithio-*o*-carboranen mit 2-Halogen-1,3,2-benzodiazaborolen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung des Dibromboryl-carborans **17** mit den *o*-Phenylendiamin-Derivaten **1d,f,g,i** in siedendem Toluol in Gegenwart von Calciumhydrid konnte die Bildung der Zielverbindungen **18** durch EI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden (Abb. 4.41). Die ^1H - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rückstände der Reaktionslösungen zeigen jedoch, dass größtenteils nicht umgesetztes Diamin und undefinierte Zersetzungsprodukte vorlagen.

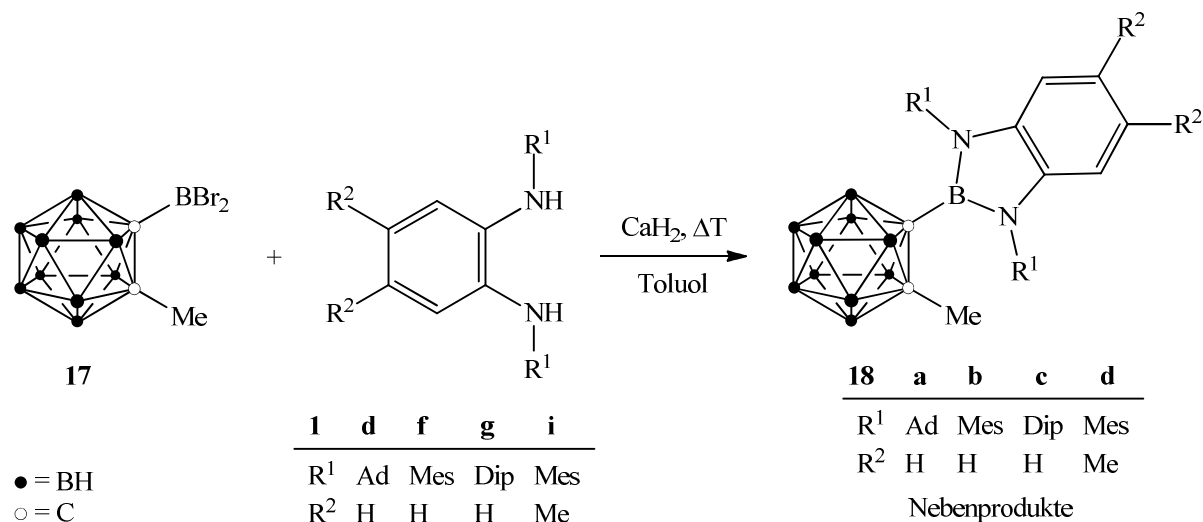


Abbildung 4.41: Umsetzung von **17** mit **1d,f,g,i**.

Verbindung **19** ließ sich durch Reaktion von 1-*tert*-Butyl-2-lithio-*o*-carboran **16d** mit dem 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol **6b** sowohl in Diethylether als auch in Toluol erzeugen (Abb. 4.42), was sich durch NMR- und Massenspektren belegen lässt. Sämtliche Versuche Verunreinigungen durch Kurzweg-Destillation oder Kristallisation aus Diethylether, Chloroform, Toluol oder Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen zu entfernen waren jedoch nicht von Erfolg gekrönt.

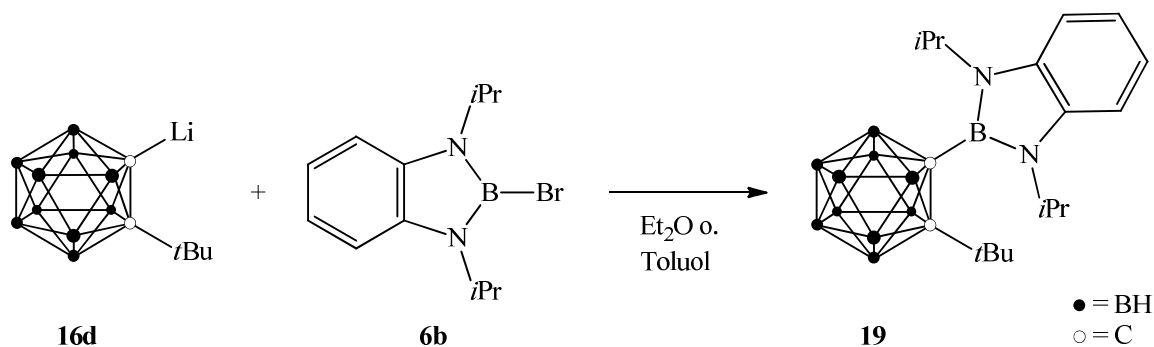


Abbildung 4.42: Synthese von **19**.

Nach der Zugabe einer *n*-Butyllithium-Lösung zu einer Lösung von Verbindung **15** in Toluol entstand sofort ein farbloser Feststoff und nach Reaktion mit Chlortrimethylsilan konnte das Monosubstitutions-Produkt **20** massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Abb. 4.43).

4. Ergebnisse und Diskussion

Dies zeigt, dass die Deprotonierung und Silylierung von **15** an den Stickstoff-Atomen, ähnlich wie es bereits für ein weiteres 1,3-H-funktionalisiertes 1,3,2-Benzodiazaborol beschrieben wurde,^[176] prinzipiell möglich ist. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt jedoch ein deutliches Signal bei 33.3 ppm, was auf die Bildung eines 2-Alkyl-1,3,2-benzodiazaborols **21** hinweist.^[48,50] Als Hauptreaktion trat unter diesen Bedingungen also sehr wahrscheinlich der nucleophile Angriff des Butyllithiums am Bor-Atom der Diazaboroly-Gruppe auf, was eine Spaltung der BC-Bindung zwischen dieser Einheit und dem Cluster nach sich zog. Ein definiertes Produkt wurde nicht isoliert.

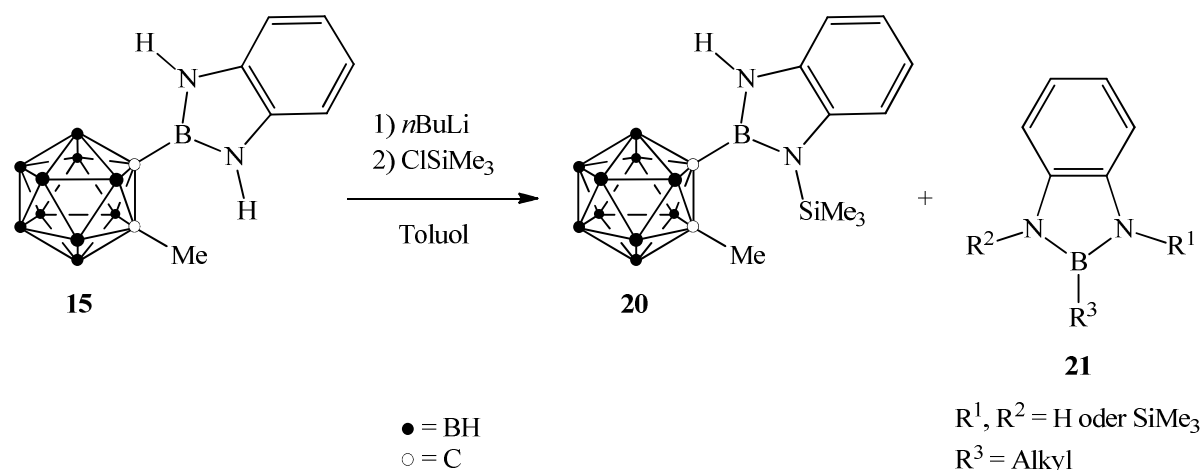


Abbildung 4.43: Versuch zur N-Silylierung von **15**.

4.3 C,C'-Bis(benzodiazaboroly)carborane

4.3.1 Synthese und Eigenschaften

Die C,C'-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25** wurden durch Umsetzung der C,C'-Dilithiocarborane **22** mit zwei Äquivalenten des entsprechenden 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborols in *n*-Hexan (**6a**) bzw. Benzol (**6c**) synthetisiert (Abb. 4.44). Als Lösungsmittel für die Lithiierung diente Diethylether oder *n*-Hexan. Die Aufarbeitung erfolgte durch Kurzweg-Destillation gefolgt von Kristallisation aus Dichlormethan (**23b**, **25b**) bzw. *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemischen (**23a**, **24**, **25a**). Die Zielverbindungen wurden auf diese Weise in analytisch reiner Form erhalten. Die geringen Ausbeuten von 8 % (**25b**) bis 42 % (**23a**) lassen sich größtenteils durch Verluste bei der Kristallisation erklären.

4. Ergebnisse und Diskussion

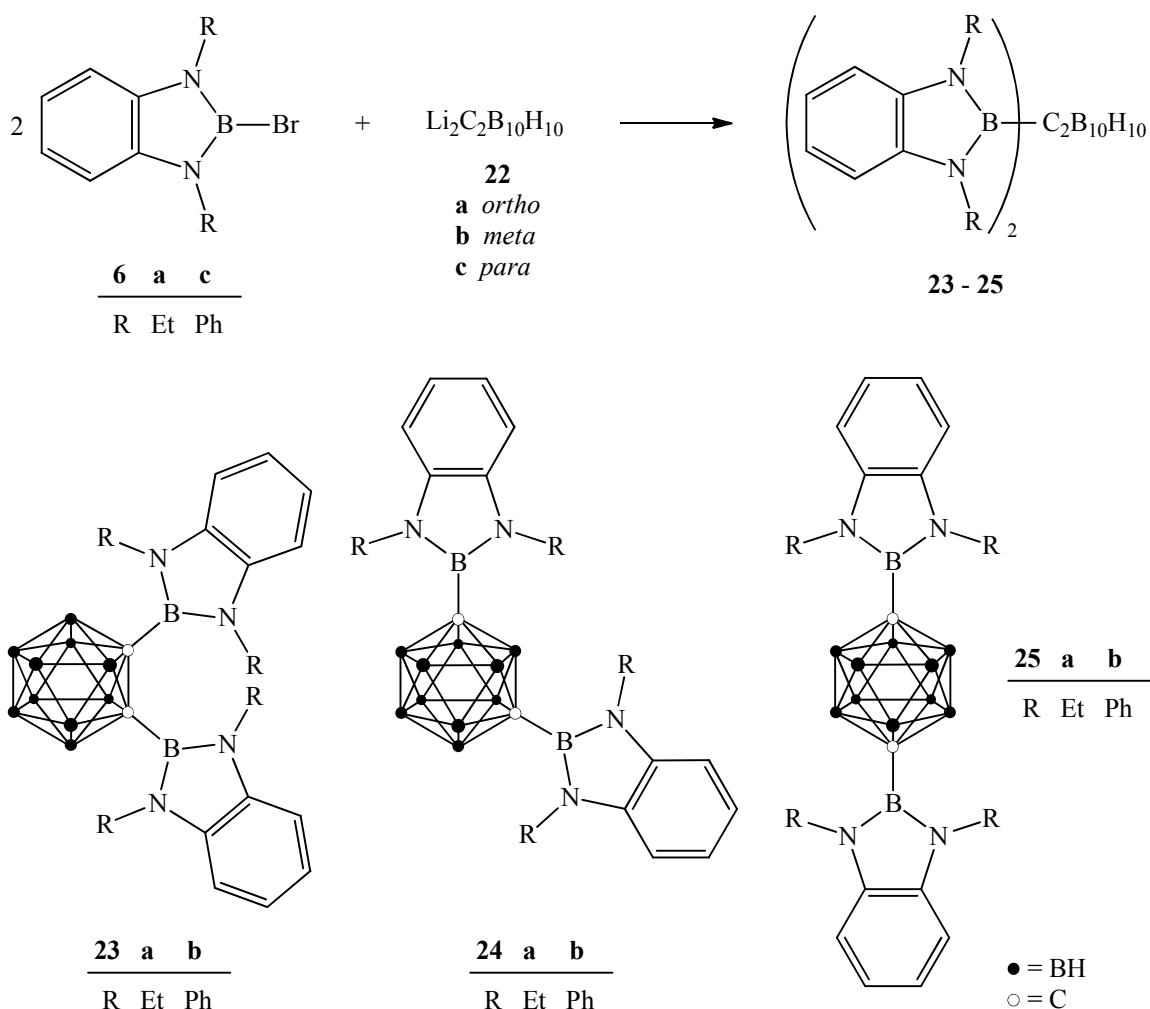


Abbildung 4.44: Synthese der C,C' -Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23 - 25**.

Die C,C' -Bis(benzodiazaborolyl)carborane sind in Dichlormethan und Chloroform deutlich besser löslich als in n -Hexan, wobei ihre Löslichkeit allgemein schlechter ist als die der Mono(benzodiazaborolyl)- o -carborane und in der Reihenfolge **23** > **24** > **25** abnimmt. Alle hier beschriebenen C,C' -Bis(benzodiazaborolyl)carborane fallen aus der Reaktionslösung als Feststoff aus. Wie bei den Mono(benzodiazaborolyl)- o -carboranen sind auch hier die N -Phenyl-benzodiazaborole im festen Zustand deutlich stabiler als ihre Ethyl-Analoga. Die Stabilität nimmt von den o - zu den p -Isomeren zu, was sich durch die Abnahme des elektronenziehenden Charakters des Carboran-Clusters in dieser Reihenfolge erklären lässt. Diese bedingt eine Verringerung der Lewis-Acidität des Bor-Atoms der Diazaborolyl-Einheit, wodurch dieses weniger leicht durch Nucleophile, wie Wasser, angegriffen werden kann. Die Atom-Nummerierung, die im Folgenden für die Diskussion der spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von **24** und **25** verwendet wird, ist in Abbildung 4.45 gezeigt. Für **23** wird die Nummerierung, die in Abbildung 4.17 dargestellt ist, verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **25** entspricht den zehn identischen Cluster-Bor-Atomen in diesen symmetrischen disubstituierten *p*-Carboranen.

Der Signalschwerpunkt des breiten Multipletts im ^1H -NMR-Spektrum, das durch die Protonen an den Cluster-Bor-Atomen verursacht wird, ist bei **25b** (1.85 ppm) im Vergleich zu **25a** (2.75 ppm) um ca. 0.9 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies lässt sich, ähnlich wie bei den C2-H-Signalen von **13a** und **14a** (Abschnitt 4.2.2), durch den diamagnetischen Ringstromeffekt der *N*-Phenyl-Ringe in **25b** und die damit verbundene magnetische Abschirmung ober- und unterhalb der Ringebenen erklären.

Wie bereits für die *N*-phenyl-substituierten Mono(benzodiazaborolyl)carborane **13c,d** beschrieben (Abschnitt 4.2.2), treten auch bei **23b** jeweils zwei Signale für die *ortho*- und *meta*-ständigen Protonen der *N*-Phenyl-Ringe auf (Abb. 4.46). Ebenso sind im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Resonanzen für die ^{13}C -Kerne in den entsprechenden Positionen zu sehen. Demzufolge ist auch in diesem Fall sowohl die Rotation der Diazaborolyl-Gruppe um die B2'-C1-Bindung als auch die Rotation der Phenyl-Ringe um die CN-Bindungen deutlich erschwert.

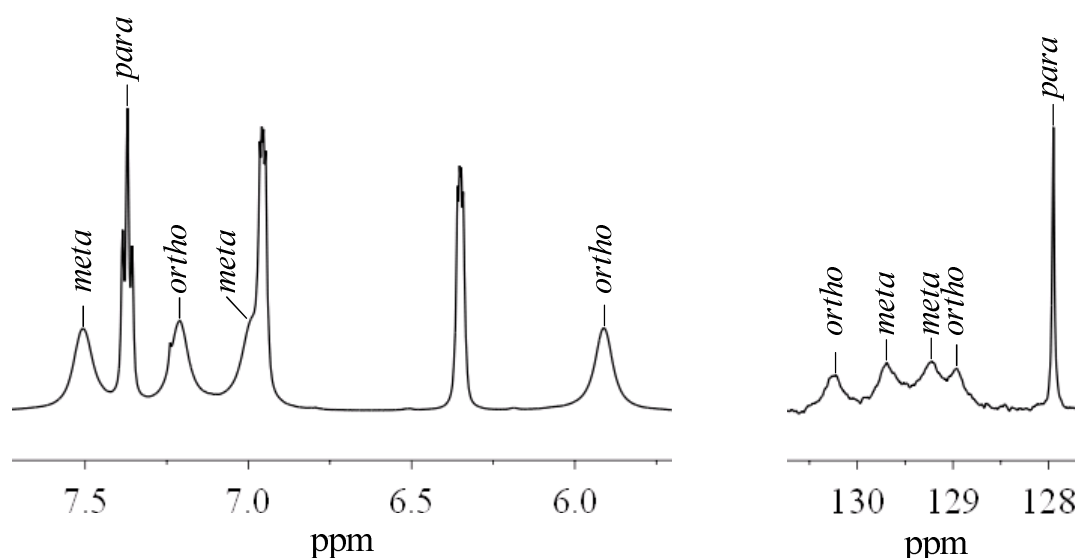


Abbildung 4.46: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum (links) und dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (rechts) von **23b** und Zuordnung der Signale zu den Kernen in den entsprechenden Positionen der *N*-Phenyl-Ringe.

Die übrigen NMR-Daten entsprechen den Erwartungen und bestätigen die Strukturen der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25**.

4.3.3 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, ließen sich von Verbindung **23b** und **25b** aus Dichlormethan und von den Verbindungen **23a** und **24** aus

4. Ergebnisse und Diskussion

Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen züchten. Abbildung 4.47 zeigt die Molekülstrukturen und in Tabelle 4.12 sind ausgewählte Bindungslängen und Winkel aufgelistet.

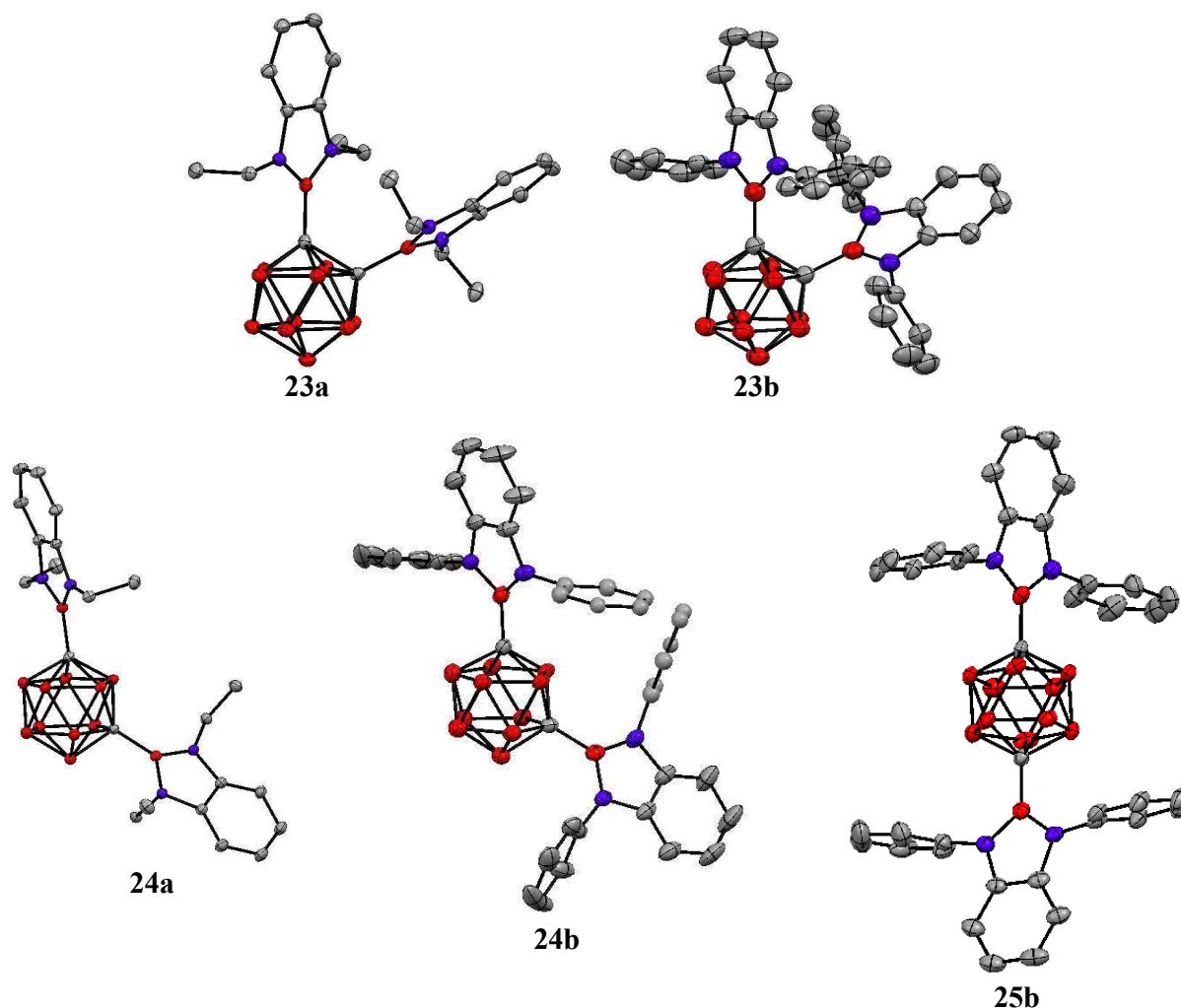


Abbildung 4.47: Molekülstrukturen der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** und **24** im Kristall. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die *o*-Carboran-Derivate **23** sind jeweils zusammen mit einem Dichlormethan-Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisiert. Die Molekülstrukturen der *m*-Carborane **24** besitzen jeweils eine zweizählige Symmetrieachse, die durch die Bindungen B2-B3 und B9-B10 (Abb. 4.45) verläuft, sodass sich die Cluster-Kohlenstoff-Atome auf symmetrie-äquivalenten Positionen befinden. Einer der *N*-Phenyl-Ringe von **24b** war im Kristall fehlgeordnet. Das *p*-Carboran-Derivat **25b** kristallisierte als ein pseudo-meroedrischer Zwillingskristall mit einer Verteilung von 40:60. Die asymmetrische Einheit enthält drei stark fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle und 1.5 Moleküle von **25b**. Das halbe Molekül wird über eine zweizählige Symmetrieachse vervollständigt, die durch zwei gegenüber liegende BB-Bindungen im Cluster verläuft. Bindungslängen, die hier von Interesse sind, stimmen in

4. Ergebnisse und Diskussion

beiden Molekülen innerhalb der dreifachen Standardabweichung überein, weshalb hier nur das vollständig in der asymmetrischen Einheit liegende Molekül diskutiert wird.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der C,C'-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** und **24**.

	Bindungslängen [Å]		Torsions-winkel [°]	Phenyl-Borolyl- Interplanarwinkel [°]
	C1-B2/B2'	C1-C2	ψ	
23a	1.602(2)/1.602(2)	1.725(2)	76.4/57.9	-
23b	1.591(4)/1.597(4)	1.707(3)	59.8/55.8	75.3/83.4/80.9/75.9
24a	1.598(2)	-	-	-
24b	1.587(3)	-	-	69.3
25b	1.584(4)/1.585(4)	-	-	86.5/80.8/75.2/81.9

Die Molekülstrukturen der beiden *o*-Carborane **23** besitzen C1-C2-Bindungslängen von 1.725(2) Å (**23a**) bzw. 1.707(3) Å (**23b**). Unter der Annahme, dass der C1-C2-Abstand in C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt wird, erscheinen die Borolyl-Gruppen in **23** demnach weniger sperrig als die *tert*-Butyl-Reste in **11d** (C1-C2 1.756(1) Å) bzw. **13c** (C1-C2 1.750(2) Å). Beide Borolyl-Gruppe nehmen eine Orientierung ein, die sterische Wechselwirkungen minimiert. Dies äußert sich in den Torsionswinkeln ψ , die mit 76.4° und 57.9° in **23a** und 59.8° und 55.8° in **23b** im Durchschnitt deutlich kleiner sind als in den meisten Mono(benzodiazaborolyl)-*o*-carboranen (ausgenommen **12a**, **13a** und **14a**; s. Abschnitt 4.2.3). Die längeren C1-C2-Bindungen und die größeren ψ Winkel in **23a** im Vergleich zu **23b** legen nahe, dass die *N*-Ethyl-Gruppen auch in dieser chemischen Umgebung sterisch anspruchsvoller sind als die *N*-Phenyl-Reste.

Die BC-Einfachbindungen, welche die Benzodiazaborolyl-Gruppen mit den Cluster-Kohlenstoff-Atomen verbinden, liegen mit 1.584(4) Å (**25b**) bis 1.602(2) Å (**23a**) im gleichen Bereich wie bei den Mono(benzodiazaborolyl)-*o*-carboranen (Abschnitt 4.2.3; Tabelle 4.4). Auffällig bei den Molekülstrukturen der *m*-Carborane **24** ist, dass die C1-B3-Bindungen (1.738(2) Å (**24a**), 1.737(3) Å (**24b**)), die sich in nahezu koplanarer Anordnung zu den Diazaborolyl-Ringen befinden (Torsionswinkel N1'-B2'-C1-B3 = -18.8° (**24a**), -5.9° (**24b**)), um ca. 0.03 Å länger sind als die C1-B2-Bindungen (1.713(2) Å (**24a**), 1.704(3) Å (**24b**)), die näherungsweise orthogonal zu den Heterocyclen stehen (Torsionswinkel N1'-B2'-C1-B2 = -95.0° (**24a**), -81.1° (**24b**)). Die genaue Ursache für diese Unterschiede lässt sich an dieser Stelle nicht eindeutig klären. Sowohl sterische Abstoßung zwischen den Substituenten an den Diazaborolyl-Stickstoff-Atomen und der B3-H-Einheit als auch elektronische Faktoren oder Kristall-Effekte sind denkbar.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die übrigen BC-Bindungen in den Clustern sowie die BB-Bindungen entsprechen bei allen fünf strukturell charakterisierten *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane den Erwartungen (Mittelwerte: BC 1.72 Å, BB 1.77 Å) (vgl. Abschnitt 2.3.1). Gleiches gilt für die Bindungslängen innerhalb der Diazaborolyl-Ringe (Mittelwerte: BN 1.44 Å, CN 1.40 Å, CC 1.39 Å) (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Auch in diesen Fällen sprechen die Interplanarwinkel von 69.3° in **24b** bis 86.5° in **25b** zwischen den *N*-Phenyl-Ringen und den Borolyl-Ebenen im Festkörper gegen eine signifikante π -Konjugation und damit für einen hauptsächlich induktiven Einfluss der Phenyl-Reste.

4.3.4 Photophysikalische Untersuchungen

4.3.4.1 Absorption

Die Absorptionsspektren der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25** ähneln denen der Mono(benzodiazaborolyl)carborane **11** - **15**. Die Absorptionsmaxima in Lösung zeigen praktisch keine Solvatochromie (284 nm - 297 nm in Cyclohexan; 285 nm - 297 nm in Dichlormethan) und unterscheiden sich nicht essentiell von den entsprechenden Werten der Festkörper (288 nm - 300 nm) (Tabelle 4.13). Daher entsprechen die Absorptionsbanden auch hier lokalen π - π^* -Übergängen innerhalb der Benzodiazaborolyl-Teile der Moleküle. Ein unterschiedlicher Einfluss der verschiedenen Carboran-Isomere auf die Absorptionsspektren ist nicht eindeutig ersichtlich.

Tabelle 4.13: Absorptionsmaxima [nm] der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25** (Die Absorptionskoeffizienten [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] sind in Klammern angegeben).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
23a	299	289 (16950)	290 (21080)	291 (22420)	289 (20400)	290 (23030)
		296 (16510)	297 (20090)	297 (21690)	296 (19550)	296 (22200)
23b	287 294 ^[a]	285 (18830)	286 (19000)	286 (19690)	286 (18930)	286 (19720)
		292 (19860)	293 (20020)	293 (20220)	292 (19690)	293 (20210)
24a	294 299 ^[a]	287 (25470)	288 (24370)	289 (25210)	287 (24680)	288 (19650)
		293 (25300)	295 (24870)	295 (26330)	294 (25400)	294 (20530)
24b	288 294 ^[a]	284 (11720)	285 (18470)	285 (18380)	- ^[b]	285 (19980)
		290 (13910)	291 (22340)	291 (20210)		291 (22340)
25a	290 294 300 ^[a]	288 (26900)	291 (25080)	291 (25680)	290 (25310)	291 (29350)
		291 (26880)	298 (32700)	298 (31370)	297 (32190)	297 (36520)
		297 (35620)				
25b	288 295 ^[a]	285 (13640)	286 (20430)	286 (11580)	- ^[b]	286 (22760)
		291 (17800)	292 (26830)	292 (13500)		292 (27730)

[a] Globales Maximum; [b] Zersetzung in Lösung

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.4.2 Emission in Lösung

Tabelle 4.14 zeigt die Emissionsmaxima der *C,C'*-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25** in verschiedenen Lösungsmitteln und im Feststoff. Die *o*-Carborane **23** emittieren in Cyclohexan im roten bis orangefarbenen Bereich ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 635 (**23a**), 579 (**23b**)) (Abb. 4.48). Große Stokes-Verschiebungen (Tabelle 4.15) von 18340 cm^{-1} (**23a**) und 17330 cm^{-1} (**23b**) zeugen hierbei von ausgeprägten geometrischen Veränderungen im angeregten Zustand.

Tabelle 4.14: Emissionsmaxima [nm] der *C,C'*-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25** (Die relative Intensität bei zwei Emissionsbanden ist in Klammern angegeben).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	DCM
23a	666	330, 635 (1 : 0.51)	718	744	777
23b	618	346, 579 (1 : 0.32)	642	678	710
24a	474	309, 392 (1 : 0.02)	311, 454 (1 : 0.56)	- ^[a]	309, 487 (1 : 0.56)
24b	310	303	306	- ^[a]	306, 455 (1 : 0.03)
25a	314, 377 (1 : 0.09)	310	315, 428 (1 : 0.05)	- ^[a]	314, 461 (1 : 0.15)
25b	354	303	307	- ^[a]	307

[a] Zersetzung während der Fluoreszenz-Messung. Gleiches gilt für alle hier untersuchten Bis(benzodiazaboroly)carborane in THF.

Tabelle 4.15: Stokes-Verschiebungen und Übergangsdipolmomente ($\mu_A - \mu_G$) der *C,C'*-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25**.

	Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]					$\mu_A - \mu_G$ [D]
	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	DCM	
23a	18720	3790 / 18340	20270	20640	21290	7.4 ^[a]
23b	18200	5520 / 17330	18750	19850	20670	7.7 ^[a]
24a	13320	1700 / 9830	1900 / 12590	-	2170 / 15170	- ^[b]
24b	1770	1440	1710	-	1790 / 13210	- ^[b]
25a	1560 / 8320	1430	1860 / 11390	-	1860 / 12720	- ^[c]
25b	5980	1450	1720	-	1750	- ^[c]

[a] Dieser Wert gilt nur für die langwellige Emission; [b] Für eine sinnvolle Bestimmung des Übergangsdipolmoments sind nicht genügend Datenpunkte vorhanden; [c] Die Bestimmung eines Übergangsdipolmomentes ist für zentrosymmetrische Moleküle nicht sinnvoll.

In Dichlormethan sind die Emissionsmaxima deutlich in den roten Bereich verschoben und treten bei 777 nm (**23a**) und 710 nm (**23b**) auf (Abb. 4.50). Diese positive Solvatochromie zeigt, dass der angeregte Zustand polarer ist als der Grundzustand. Übergangsdipolmomente

4. Ergebnisse und Diskussion

von 7.4 D und 7.7 D, die mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung (Gleichung 2; Abschnitt 2.1.3) und einem Onsager-Radius von 3.52 Å berechnet wurden, belegen, dass diese langwelligen Emissionen deutlichen CT-Charakter besitzen. Zusätzlich zu den sichtbaren Emissionen wurden bei beiden *o*-Carboranen **23** in Cyclohexan Emissionsbanden im UV-Bereich detektiert ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 330 (**23a**), 346 (**23b**)). Wie aus den Röntgenstrukturanalysen ersichtlich ist können die Moleküle in diesen Fällen Konformationen einnehmen, bei denen die Torsionswinkel ψ (Abschnitt 4.2.1; Abb. 4.17) deutlich von 90° verschieden sind. Wahrscheinlich ermöglicht diese Beweglichkeit um die C1-B2-Bindung den Zugang zu einem alternativen angeregten Zustand, der durch eine geringe strukturelle Relaxation charakterisiert ist. Die Quantenausbeuten sind in Lösung für beide Emissionen sehr gering (1 % und kleiner) (Tabelle 4.16).

Die *m*- und *p*-Carboran-Derivate **24** und **25** zeigen in Cyclohexan Emissionsbanden im UV-Bereich ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 303 (**24b**, **25b**) - 310 (**25a**)) (Abb. 4.48), die beim Wechsel zu Dichlormethan keiner nennenswerten Solvatochromie unterliegen ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 306 (**24b**) - 314 (**25a**)) (Abb. 4.50). Die fehlende Solvatochromie und der Vergleich mit der Referenzverbindung **10b**, die bei 312 nm emittiert (im Feststoff gemessen), zeigen, dass die UV-Emissionsbanden auf lokale Übergänge innerhalb der Benzodiazaborolyl-Einheiten der Moleküle zurückzuführen sind. Desweiteren sprechen geringe Stokes-Verschiebungen (1430 cm⁻¹ - 1700 cm⁻¹ in Cyclohexan) gegen signifikante geometrischen Veränderungen im angeregten Zustand.

Zusätzlich zu den UV-Emissionsbanden wurden bei **24a** in Cyclohexan, Toluol und Dichlormethan, bei **24b** in Dichlormethan und bei **25a** in Toluol und Dichlormethan weitere Emissionssignale bei größerer Wellenlänge detektiert (Abb. 4.48 - 4.50). Diese besitzen relativ zu den kurzwelligen Banden deutlich geringere Intensitäten und erstrecken sich in Dichlormethan bis in den blauen Bereich des sichtbaren Spektrums ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 455 (**24b**) - 487 (**24a**)). Solvatochrome Verschiebungen von 2580 cm⁻¹ für **24a** und 1330 cm⁻¹ für **25a** beim Wechsel von Toluol zu Dichlormethan sprechen für einen gewissen CT-Charakter dieser Emissionen. Stokes-Verschiebungen von 12720 cm⁻¹ (**25a**) bis 15170 cm⁻¹ (**24a**) in Dichlormethan zeugen von einer strukturellen Relaxation im angeregten Zustand, die jedoch geringer ausgeprägt ist als bei den hier untersuchten Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen (Stokes-Verschiebung in Dichlormethan: 19030 cm⁻¹ (**11a**) - 21340 cm⁻¹ (**11c**)). Die Tatsache, dass eine CT-Bande bei den Diphenylbenzodiazaborolyl-Verbindungen lediglich im Falle von **24b** im polaren Lösungsmittel Dichlormethan beobachtet wurde, lässt sich unter Umständen mit

4. Ergebnisse und Diskussion

einer geringeren Donor-Stärke der Diphenylbenzodiazaborolyl-Gruppe im Vergleich zur Diethylbenzodiazaborolyl-Gruppe erklären.

Die Quantenausbeuten der beiden Diethylbenzodiazaborolyl-Verbindungen **24a** (26 %) und **25a** (41 %) sind in Cyclohexan signifikant höher als die ihrer Diphenyl-Analoga. Beim Wechsel zu anderen Lösungsmitteln sinken die Quantenausbeuten jedoch in allen Fällen stark und erreichen in Dichlormethan lediglich Werte zwischen < 1 % und 2 %.

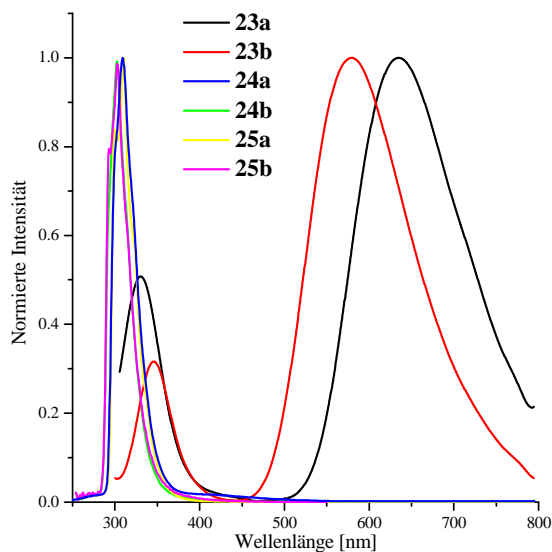


Abbildung 4.48:
Emissionsspektren von **23** - **25** in
Cyclohexan.

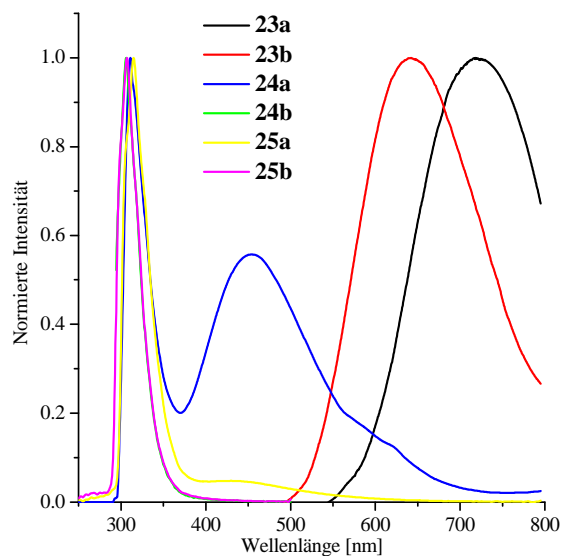


Abbildung 4.49:
Emissionsspektren von **23** - **25** in
Toluol.

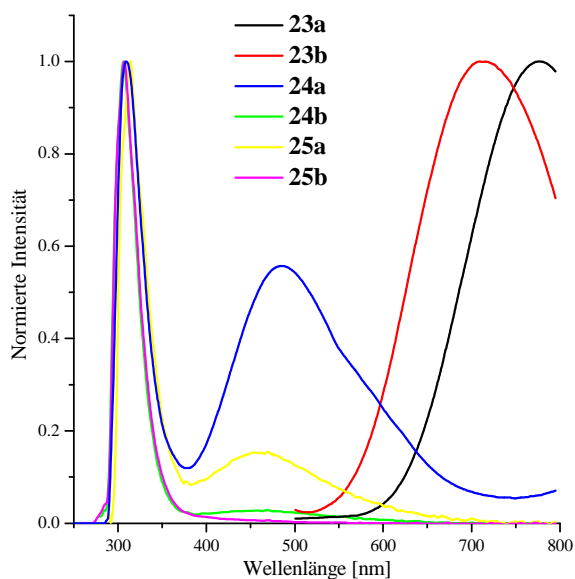


Abbildung 4.50: Emissionsspektren von **23** - **25** in Dichlormethan.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.16: Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_F [%] der C,C'-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25** (UV / Vis).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	DCM
23a	3	< 1 / 1	< 1	< 1	< 1
23b	14	< 1 / 1	1	< 1	< 1
24a	< 1	26	< 1 / 2	-	< 1 / 2
24b	28	1	2	-	1 / < 1
25a	9	41	4 / 2	-	< 1 / < 1
25b	72	3	2	-	1

4.3.4.3 Emission im Festkörper

Wie bei den meisten Mono(benzodiazaboroly)-*o*-carboranen ist die Festkörper-Emission der beiden Bis(benzodiazaboroly)-*o*-carborane **23** im Vergleich zur Cyclohexan-Lösung bathochrom verschoben (Abb. 4.51). Sie erscheint im orangefarbenen (**23b**: 618 nm) bis roten Bereich (**23a**: 666 nm) (Abb. 4.52). Die Quantenausbeuten erreichen im Festkörper aufgrund von Restriktion molekularer Bewegungen etwas größere Werte (3 % (**23a**), 14 % (**23b**)) als in Lösung (Tabelle 4.16). Diese sind dennoch signifikant kleiner als bei den meisten im Festkörper lumineszierenden Mono(benzodiazaboroly)-*o*-carboranen (25 % - 70 %) (ausgenommen **12a**). Offensichtlich bieten die Strukturen der Bis(benzodiazaboroly)-*o*-carboranen **23** mehr Möglichkeiten zur strahlungslosen Desaktivierung.

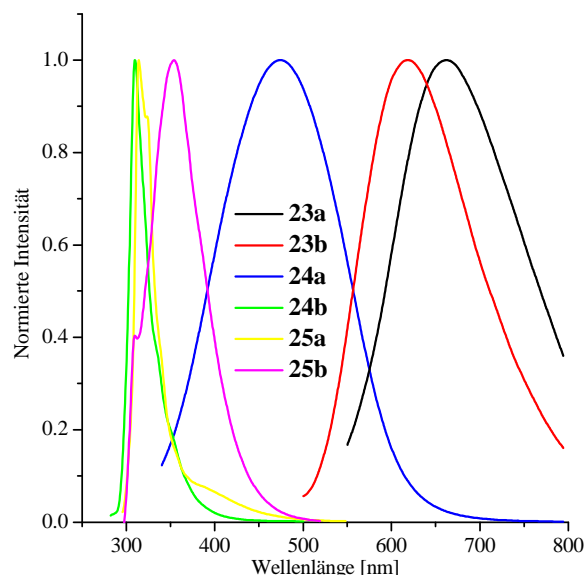


Abbildung 4.51: Emissionsspektren von **23** - **25** im Festkörper.

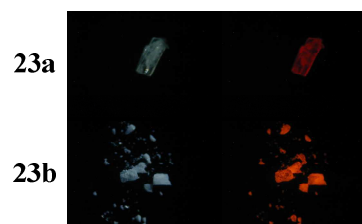


Abbildung 4.52: Fotos von Kristallen von **23**. Linke Spalte: Ohne UV-Bestrahlung. Rechte Spalte: Unter UV-Bestrahlung bei 350 nm.

Unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen in den Festkörpern der *m*- und *p*-Carborane **24** und **25** führen zu völlig unterschiedlichen Lumineszenz-Eigenschaften, die keinen einheitlichen Trend erkennen lassen. Die *m*-Carborane **24** zeigen beide nur eine

4. Ergebnisse und Diskussion

Emissionsbande (Abb. 4.51). Bei **24a** liegt diese im blauen Bereich ($\lambda_{\max, \text{Em}} = 474 \text{ nm}$) und entspricht daher wahrscheinlich der CT-Emission, die auch in Lösung beobachtet wurde. Bei **24b** ist im Festkörper nur eine UV-Emission ($\lambda_{\max, \text{Em}} = 310 \text{ nm}$) zu finden, die einem lokalen Übergang innerhalb des Benzodiazaboroly-Teils zuzuordnen ist. Das *p*-Carboran-Derivat **25a** zeigt im Festkörper sowohl die UV-Bande des lokalen Übergangs bei 314 nm als auch eine weitere intensitäts-schwache Bande bei 377 nm (Intensitätsverhältnis: 1 : 0.09). Bei **25b** tritt nur ein Emissionssignal bei 354 nm auf, das damit im Vergleich zur Emission in Cyclohexan um ca. 50 nm bathochrom verschoben ist. Überraschenderweise sind im Festkörper die Quantenausbeuten der Diphenylbenzodiazaboroly-Verbindungen **24b** (28 %) und **25b** (72 %) signifikant höher als die ihrer Diethyl-Analoga **24a** (< 1 %) und **25a** (9 %). Aggregation führt demnach bei den Diethylbenzodiazaboroly-Verbindungen **24a** und **25a** zur Löschung der Lumineszenz, wahrscheinlich durch π - π -Wechselwirkung, während die Restriktion molekularer Bewegungen im Festkörper bei den Diphenylbenzodiazaboroly-Verbindungen **24b** und **25b** strahlungslose Desaktivierungs-Prozesse reduziert.

Lumineszenz-Lebenszeiten (Tabelle 4.17) von 1.0 ns - 4.6 ns, die an den Festkörpern von **23** - **25** gemessen wurden, belegen eindeutig, dass es sich bei den beobachteten Emissionen um Fluoreszenz handelt. Im Fall von **25a** war eine biexponentielle Kurvenanpassung erforderlich, sodass zwei Lebenszeiten (1.0 ns, 4.6 ns) erhalten wurden. Dies bedeutet, dass in diesem Fall zwei Fluoreszenz-Prozesse stattfinden, was im Einklang mit den zwei detektierten Emissionsbanden im Festkörper steht. Hier scheinen also zwei verschiedene angeregte Zustände populiert zu werden.

Tabelle 4.17: Lumineszenz-Lebenszeiten [ns] der *C,C'*-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23** - **25** im Festkörper.

23a	23b	24a ^[a]	24b	25a ^[b]	25b
2.5 ± 0.2	2.3 ± 0.1	2 ± 1	1.8 ± 0.2	1.0 ± 0.2 4.6 ± 0.2	3.4 ± 0.2

[a] Große Fehlergrenze aufgrund geringer Intensität; [b] Biexponentielle Kurvenanpassung erforderlich.

4.3.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Die berechneten Bindungslängen stimmen gut mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen überein (Tabelle 4.18). In Abbildung 4.53 sind die wichtigsten Molekülorbital der optimierten Geometrien von **23** - **25** und ihre Energien zusammen gefasst. Das HOMO ist in allen Fällen das π (boroly)-Orbital auf der Benzodiazaboroly-Einheit (vgl. Abschnitt 4.2.5; Abb. 4.28). Die Energien der HOMOs der beiden *o*-Carborane **23** fallen

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.18: Vergleich von berechneten und experimentellen Bindungslängen der *C,C'*-Bis(benzodiazaboroly)carborane **23 - 25**.

	Bindungslängen [Å]	
	ber.	exp.
	C1-B2/B2'	C1-B2/B2'
23a	1.614/1.610	1.602(2)/ 1.602(2)
23b	1.606	1.591(4)/1.597(4)
24a	1.608	1.598(2)
24b	1.600	1.587(3)
25a	1.609	-
25b	1.601	1.584(4)/1.585(4)

mit -5.78 eV (**23a**) und -5.85 eV (**23b**) in den gleichen Bereich wie bei den Mono(benzodiazaboroly)-*o*-carboranen (Abschnitt 4.2.5). Die HOMOs (-5.52 eV - -5.65 eV) der *m*- und *p*-Carborane **24** und **25** liegen energetisch höher, was den schwächeren elektronenziehenden Charakter der *m*- und *p*-Carboran-Cluster im Vergleich zum *o*-Isomer widerspiegelt. Das LUMO von **24b** stellt ein antibindendes π -Orbital der Phenyl-Ringe dar.

Bei allen anderen Geometrien ist das das LUMO ein Orbital des πB^* -Typs. Auch bei diesen Verbindungen liegen die antibindenden Cluster-Orbital (*cage*^{*}) sehr viel höher, besonders bei den *m*- und *p*-Carboranen **24** und **25**, sodass die Cluster den Absorptionsprozess lediglich induktiv beeinflussen können. HOMO-LUMO-Lücken von 4.85 eV - 5.21 eV sind mit denen der Mono(benzodiazaboroly)-*o*-carboranen vergleichbar.

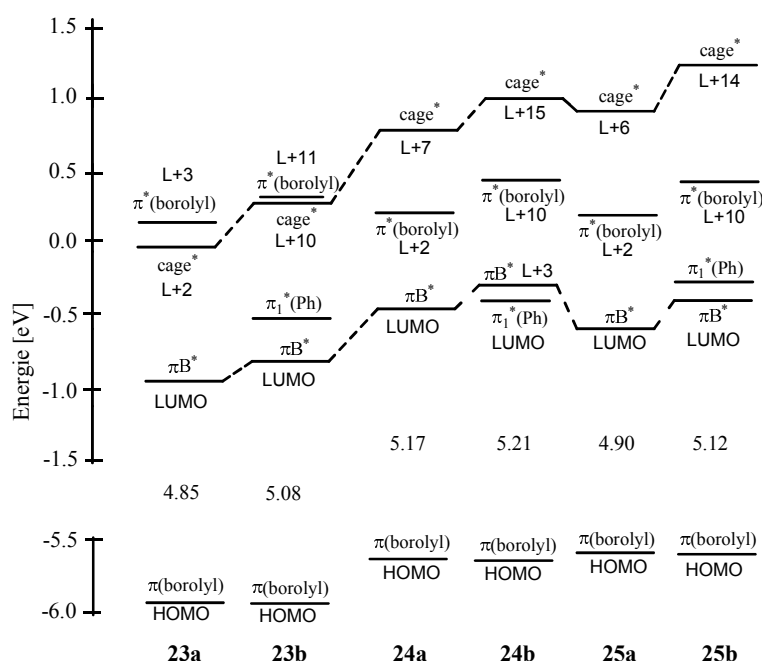


Abbildung 4.53: Relative Energien wichtiger Molekülorbitale von **23 - 25**. Die Zahlenwerte zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus sind die HOMO-LUMO-Lücken in eV.

TD-DFT-Rechnungen sagen für alle Geometrien intensive $\pi(\text{boroly})-\pi B^*$ -Übergänge mit Oszillator-Stärken von 0.102 - 0.518 als Hauptkomponente der Absorptionsspektren voraus. Bei den Verbindungen **23a**, **24a** und **25a** gibt es auch Übergänge von der Diazaboroly-Einheit in π -Orbitale der Phenyl-Ringe, die jedoch geringe Oszillator-Stärken haben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Optimierungen des S₁-Zustandes lieferten für die *m*- und *p*-Carborane **24** und **25** weniger eindeutige Resultate als für die Benzodiazaborolyl-*o*-carborane (Abschnitt 4.2.5) mit einer Reihe verschiedener Minima.

4.3.6 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen an den *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25** in Dichlormethan haben die für 1,3,2-Benzodiazaborole typischen irreversiblen Oxidationswellen zwischen 0.90 V (**25a**) und 1.04 V (**24a**) gezeigt (vgl. Abschnitt 2.2.4). Für **25b** wurde keine eindeutige Oxidation innerhalb des elektrochemischen Fensters des Lösungsmittels beobachtet. Tabelle 4.19 zeigt die Stromspitzen-Potentiale der *o*-Carboran-Derivate **23** in Acetonitril und Dichlormethan und stellt diese den entsprechenden Werten von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran^[129,175] gegenüber. Verbindung **23b** erwies sich als unlöslich in Acetonitril.

Tabelle 4.19: Cyclovoltammetrische Daten der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)-*o*-carborane **23**. Die Potentiale E sind in Volt angegeben.

	E(Ox)	E(Red1) kathodisch	E(Red1) anodisch	ΔE	E(Red2) kathodisch	E(Red2) anodisch	ΔE
Acetonitril; Glas-Kohlenstoff-Arbeitselektrode							
23a ^[a]	0.85	-1.46	-1.37	0.09	-1.69	-1.60	0.09
1,2-Ph ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ ^[b]	-	-1.63	-1.50	0.13	-1.76	-1.68	0.08
Dichlormethan; Platin-Arbeitselektrode							
23a	1.00	-1.88	-1.49	0.39	-	-1.77	0.11
23b	1.01	-2.20	-1.65	0.55	-	-1.92	0.28
1,2-Ph ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀	-	-1.92	-1.61	0.31	-	-1.80	0.12

[a] Halbstufen-Potentiale: -1.42 V, -1.65 V; [b] Halbstufen-Potentiale: -1.57 V, -1.72 V.

Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **23a** in Acetonitril (Abb. 4.54) zeigt, ähnlich wie beim Mono(benzodiazaborolyl)-carboranen **11d** (Abschnitt 4.2.6; Abb. 4.33), zwei deutlich von einander separierte reversible Ein-Elektronen-Reduktionswellen. Die Differenz der Halbstufen-Potentiale E_{1/2} ist mit 0.23 V auch in diesem Fall größer als bei 1,2-Diphenyl-*o*-carboran (ΔE_{1/2} = 0.15 V), was für eine höhere Stabilität des Radikal-Monoanions gegenüber einer Disproportionierung spricht. Bei den Reduktionswellen in Dichlormethan ist weder bei den Verbindungen **23** noch bei 1,2-Diphenyl-*o*-carboran der kathodische Teil in zwei separate Ein-Elektronen-Übertragungsschritte aufgespalten. Die Differenzen der kathodischen und anodischen Stromspitzen-Potentiale legen jedoch auch hier Reversibilität nahe. Die Stromspitzen-Potentiale in Dichlormethan bestätigen, dass **23a** leichter zu

4. Ergebnisse und Diskussion

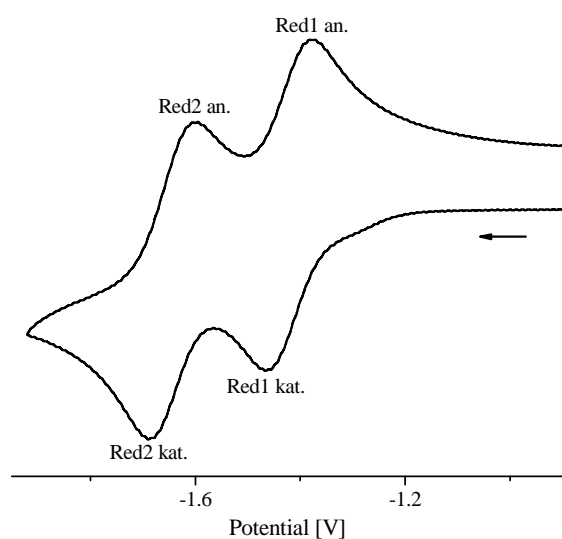


Abbildung 4.54: Cyclovoltammogramm von **23a** in Acetonitril.

reduzieren ist als 1,2-Diphenyl-*o*-carboran. **23b** ist hingegen schwerer reduzierbar. Für die *m*- und *p*-Carborane **24** und **25** konnte innerhalb des elektrochemischen Fensters von Dichlormethan keine Reduktion beobachtet werden, was mit dem schwächeren elektronenziehenden Charakter der Cluster im Vergleich zum *o*-Isomer im Einklang steht.

4.4 C-Dimesitylboryl-*o*-carborane

Um die in den voran gegangenen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse über angeregte Zustände von Chromophoren auf Basis von *o*-Carboran-Clustern und über die strukturellen Veränderungen der *o*-Carboranyl-Akzeptor-Einheit bei der Aufnahme von Elektronen zu erweitern bzw. zu ergänzen, wurden die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen als Forschungsobjekte ausgewählt. Von besonderem Interesse waren hierbei die Auswirkungen des formalen Austauschs der elektronendonierenden Benzodiazaborolyl-Funktion in **11a,c** gegen die als Elektronen-Akzeptor bekannte Dimesitylboryl-Gruppe (s. Abschnitt 2.2.5) in **26** (Abb. 4.55) auf die Erreichbarkeit verschiedener angeregter Zustände und auf die Stabilität und Struktur möglicher anionischer Spezies.

4.4.1 Synthese und Eigenschaften

Die C-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** wurde durch Reaktion der Lithiumorganyle **16a,c** mit Fluordimesitylboran in siedendem Toluol synthetisiert (Abb. 4.55). Bei Raumtemperatur wurde hingegen keine Umsetzung festgestellt. Beide Zielverbindungen ließen sich durch wässrige Aufarbeitung an Luft aufreinigen und wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan-Lösungen mit einem geringen Dichlormethan-Anteil als analysenreine Feststoffe in Ausbeuten von 61 % (**26a**) und 51 % (**26b**) isoliert. Ein voraus gegangener Versuch

4. Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **26a** durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Toluol als Eluent zu reinigen führte zur Spaltung der BC-Bindung zwischen dem Cluster und der Dimesitylboryl-Gruppe. Diese Bindung wurde ebenfalls durch eine wässrige Aufarbeitung bei erniedrigtem pH-Wert (Waschen mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung) hydrolysiert. Obwohl sich die Verbindungen **26** mehrere Stunden an Luft aufbewahren lassen empfiehlt sich eine langfristige Lagerung unter Inertgasatmosphäre, da bei ständigem Luftkontakt nach einigen Tagen eine Veränderung in der Farbe und der Gestalt der Kristalle zu beobachten war.

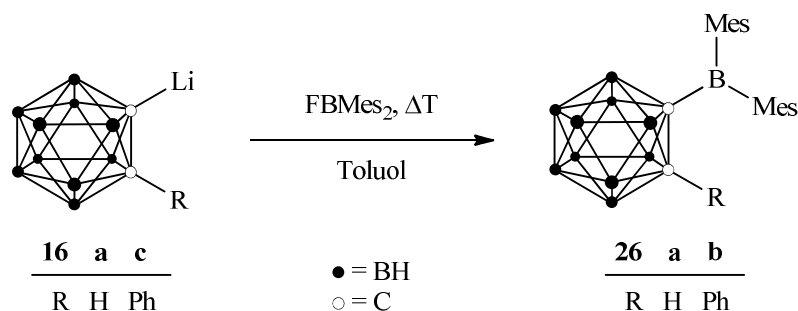


Abbildung 4.55: Synthese der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

Viele organische Dimesitylboryl-Verbindungen weisen eine hohe Affinität und Selektivität gegenüber Fluorid-Ionen auf und besitzen ein großes Anwendungspotential als colorimetrische Fluoridsensoren.^[177-188] Daher wurde auch die Reaktivität der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** gegenüber Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat, welches eine häufig verwendete Fluorid-Quelle darstellt, untersucht. In NMR-Versuchen wurden jedoch nach Zugabe der Fluorid-Quelle zu Lösungen von **26** in Chloroform-*d*₁ ausschließlich *o*-Carboran (**22a**) bzw. 1-Phenyl-*o*-carboran (**27**) und Dimesitylborsäure **28** ($\delta(^{11}\text{B}) = 50.5 \text{ ppm}$)^[189] vorgefunden (Abb. 4.56). Kontrollversuche zeigten, dass Wasser allein nicht zur Hydrolyse der BC-Bindung zwischen dem Cluster und der Boryl-Gruppe führt.

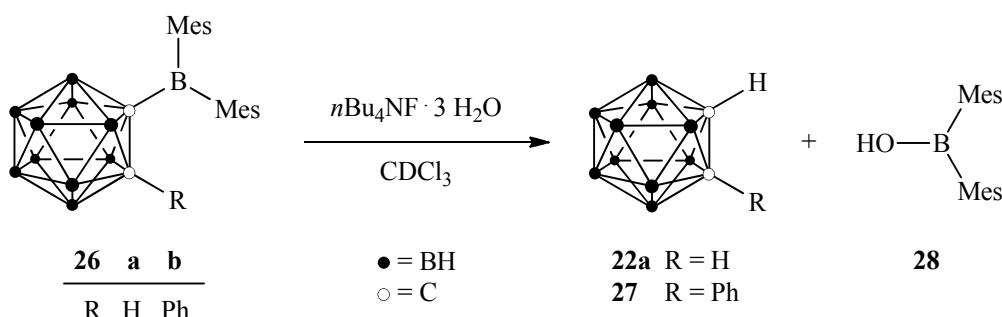


Abbildung 4.56: Reaktivität von **26** gegenüber Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat.

Ein Versuch **26a** mit *n*-Butyllithium am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom zu deprotonieren und anschließend mit Iodmethan zu methylieren lieferte lediglich ein undefiniertes

4. Ergebnisse und Diskussion

Produktgemisch, in dessen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kein Signal, das sich einer Boryl-Gruppe zuordnen lässt, erkennbar ist.

Im Folgenden wird die in Abbildung 4.57 gezeigte Atom-Nummerierung bei der Diskussion spektroskopischer und struktureller Daten der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** verwendet.

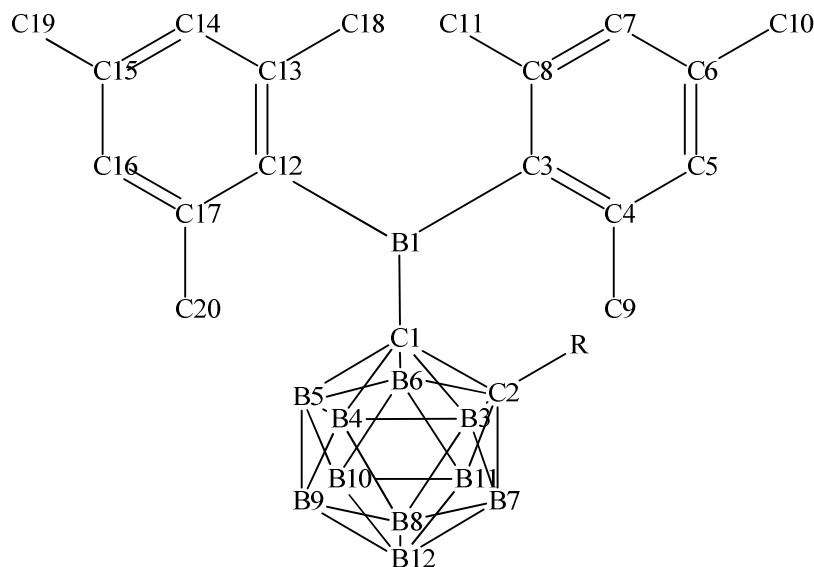


Abbildung 4.57: Atom-Nummerierung, die in dieser Arbeit für *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane verwendet wird. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

4.4.2 NMR-Daten

Die Cluster-Bor-Atome der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** verursachen mehrere, sich teilweise überlagernde Signale in den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die keine ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen aufweisen (Tabelle 4.20).

Tabelle 4.20: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **26** (gemessen in Chloroform- d_1).

	$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]	
	Boryl-Bor-Atom	Cluster-Bor-Atome
26a	79.2	-12.9 - 1.9
26b	80.7	-10.0 - 3.6

Die sehr breiten Signale der ^{11}B -Kerne der Dimesitylboryl-Gruppen erscheinen praktisch bei der gleichen chemischen Verschiebung wie auch beim Trimesitylboran (79.2 ppm) oder beim Phenyldimesitylboran (79.3 ppm).^[189] Demzufolge beeinflussen die *o*-Carboranyl-Gruppen, trotz ihres elektronenziehenden Charakters, die chemische Verschiebung des dreifach

koordinierten Bor-Atoms der Dimesityl-Gruppe in ähnlicher Weise wie Phenyl-Reste. Eine vergleichbare Übereinstimmung der ^{11}B -Kernresonanzen kann auch bei der Dibromboryl-Gruppe der Verbindung **17** ($\delta(^{11}\text{B}) = 56.8$ ppm) und Dibromphenylboran ($\delta(^{11}\text{B}) = 56.1$ ppm)^[190] beobachtet werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das Protonen-NMR-Signal des Wasserstoff-Atoms am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom von **26a** tritt als Singulett bei 3.85 ppm auf und ist somit im Vergleich zum entsprechenden Signal von 1-Phenyl-*o*-carboran (**27**) ($\delta(^1\text{H}) = 3.95$ ppm) geringfügig zu hohem Feld verschoben.

Die übrigen ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale entsprechen den erwarteten Werten und bestätigen die Strukturen der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

4.4.3 Röntgenstrukturanalysen

Aus Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen ließen sich von den *C*-Dimesitylboryl-*o*-carboranen **26** Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 4.58 zeigt die Molekülstrukturen und Tabelle 4.21 gibt einige ausgewählte Bindungslängen und Winkel wieder.

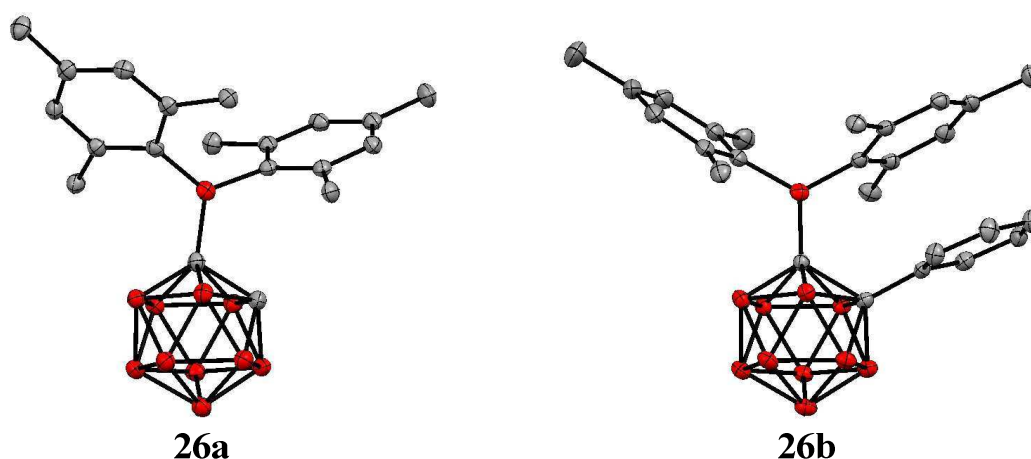


Abbildung 4.58: Molekülstrukturen der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** im Kristall. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Dimesitylboryl-Gruppen in **26** nehmen Orientierungen ein, in denen das freie p_z -Orbital des Bor-Atoms zur C1-C2-Achse in einem Torsionswinkel (Mittelwert der Torsionswinkel C2-C1-B1-C3/C12) von -54.5° (**26a**) bzw. -67.7° (**26b**) steht. Damit befindet es sich in einer näherungsweise ekliptischen Position zur C1-B3-Bindung des Clusters (Mittelwert der Torsionswinkel B3-C1-B1-C3/C12 = 12.5° (**26a**), 5.7° (**26b**)). Interessanterweise ist diese Bindung in beiden Verbindungen um $0.1 \text{ \AA} - 0.2 \text{ \AA}$ länger als die C1-B6-Bindung. Dennoch entsprechen alle BC-Bindungen in den Cluster sowie die BB-Bindungen den Erwartungen (Mittelwerte: BC 1.72 \AA , BB 1.78 \AA) (vgl. Abschnitt 2.3.1).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.21: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

	26a	26b
Bindungslängen [Å]		
C1-C2	1.677(3)	1.761(2)
C1-B1	1.635(3)	1.629(2)
C1-B3	1.728(3)	1.727(2)
C1-B6	1.756(3)	1.748(2)
B1-C3	1.595(3)	1.590(2)
B1-C12	1.581(3)	1.602(2)
Bindungswinkel [°]		
C1-B1-C3	115.7(2)	118.2(1)
C1-B1-C12	121.0(2)	119.4(1)
C3-B1-C12	123.3(2)	122.4(1)
Torsionswinkel [°]		
C2-C1-B1-C3	36.0	22.5
C2-C1-B1-C12	-144.5	-157.8
B3-C1-B1-C3	102.7	95.8
B3-C1-B1-C12	-77.8	-84.5
Interplanarwinkel [°]		
(C1,B1,C3,C12)(C3 - C8)	77.9	78.6
(C1,B1,C3,C12)(C12 - C17)	54.1	65.5

Der C1-C2-Abstand des *o*-Carboran-Clusters in **26a** (1.677(3) Å) stimmt innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit der entsprechenden Bindungslänge in seinem Benzodiazaboroly-Analogon **11a** (1.670(1) Å) überein. Demnach üben beide Arten von Boryl-Gruppen in den vorgefundenen Konformationen einen ähnlichen Einfluss auf die Cluster-Geometrie aus. Die C1-C2-Bindung in **26b** (1.761(2) Å) ist hingegen signifikant länger als im *C*-Benzodiazaboroly-*o*-carboran **11c** (1.701(2) Å - 1.730(2) Å) und in 1,2-Diphenyl-*o*-carboran (1.720(4) Å, 1.733(4) Å).^[165] Diese Unterschiede lassen sich durch sterische Abstoßung zwischen der Dimesitylboryl-Gruppe an C1 und dem Phenyl-Ring an C2 in **26b** erklären. Die BC-Einfachbindungen, welche die Dimesitylboryl-Gruppen mit den Cluster-Kohlenstoff-Atomen verknüpfen (C1-B1), sind mit 1.635(3) Å in **26a** und 1.629(2) Å in **26b** deutlich länger als in den Benzodiazaboroly-carboranen (max. 1.609(2) Å in **11c**) und liegen im Bereich der entsprechenden Werte anderer *C*-Boryl-*o*-carborane (1.612(1) Å - 1.641(8) Å; s. Abschnitt 2.3.2, Abb. 2.22). Die BC-Bindungslängen zwischen den Mesityl-Resten und dem Bor-Atom der Boryl-Gruppe (B1-C3/C12 1.581(3) Å - 1.602(2) Å) sind typisch für Verbindungen mit Dimesitylboryl-Gruppen. Die Interplanarwinkel zwischen den Mesityl-Ringen und der Ebenen, die durch das Boryl-Bor-Atom und die drei benachbarten Kohlenstoff-Atome definiert ist, sind jeweils für den Mesityl-Ring, der in Richtung des zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atoms weist, größer als in vielen anderen Dimesitylboryl-

4. Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen.^f Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Folge der dreidimensionalen Struktur des Clusters. Eine praktisch orthogonale Orientierung des Phenyl-Substituenten in **26b** bezüglich der C1-C2-Achse (Torsionswinkel = 94.3°, -91.5°) entspricht der Situation in anderen disubstituierten Phenyl-*o*-carboranen und ist aus sterischen Gründen bevorzugt.^[165-167]

4.4.4 Photophysikalische Untersuchungen

4.4.4.1 Absorption

Die Absorptionsmaxima (Tabelle 4.22) der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** weisen keine Solvatochromie auf, was für einen unpolaren Grundzustand bzw. für eine geringe Änderung der Polarität bei der Anregung spricht. Interessanter Weise absorbiert **26b** (330 nm - 333 nm) in allen getesteten Lösungsmitteln um ca. 10 nm bathochrom verschoben im Vergleich zu **26a** (318 nm - 320 nm). Offensichtlich führt der zusätzliche Phenyl-Ring an C2 in **26b** zu einer Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke. Das Absorptionsmaximum von **26b** im Festkörper (332 nm) ist mit dem in Cyclohexan-Lösung gemessenen Wert identisch, wohingegen **26a** im Festkörper bathochrom verschoben absorbiert (329 nm). Dies deutet auch hier wieder auf unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper hin.

Tabelle 4.22: Absorptionsmaxima [nm] der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** (Die Absorptionskoeffizienten [L·mol⁻¹·cm⁻¹] sind in Klammern angegeben).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
26a	329	318 (8300)	320 (5940)	319 (7350)	319 (7060)	318 (7920)
26b	332	332 (6750)	333 (7270)	331 (7330)	333 (5710)	330 (7760)

4.4.4.2 Emission

Die Emissionsmaxima (Tabelle 4.23) beider *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** liegen in Cyclohexan praktisch an gleicher Stelle im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums ($\lambda_{\text{max, Em}}$ [nm] = 541 (**26a**), 544 (**26b**)). Die Stokes-Verschiebungen (Tabelle 4.24) von 12300 cm⁻¹ (**26a**) und 11920 cm⁻¹ (**26b**) sind kleiner als die der Benzodiazaborolyl-*o*-carborane (15660 cm⁻¹ (**11a**) bis 18560 cm⁻¹ (**12a**)). Dennoch zeugen sie von ausgeprägten geometrischen Veränderungen während der Relaxation im angeregten Zustand. Die Emissionsmaxima zeigen eine lösungsmittel-abhängige Verschiebung und erscheinen in

^f Eine Suche in der CCDC-Datenbank ergab, dass 95 % der B-C_{Mes}-Bindungslängen bei 37 Strukturen von *p*-substituierten Dimesitylborylbenzol-Derivaten im Bereich von 1.55 Å - 1.61 Å liegen. Die Interplanarwinkel zwischen den Mesityl-Ringen und der Ebene, die durch das Boryl-Bor-Atom und die benachbarten Kohlenstoff-Atome definiert ist, liegen bei diesen Strukturen zwischen 42.9° und 67.5°.

4. Ergebnisse und Diskussion

Dichlormethan im roten Spektralbereich ($\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm] = 664 (**26a**), 643 (**26b**)). Mit Hilfe der Lippert-Mataga-Methode (Abschnitt 2.1.3) und einem Onsager-Radius von 4.00 Å, der aus den Röntgenstrukturanalysen abgeschätzt wurde, wurden Übergangsdipolmomente von 10.4 D (**26a**) und 9.2 D (**26b**) errechnet. Diese Resultate zeigen, dass die sichtbaren Emissionen der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** von einem starken intramolekularen Ladungstransfer begleitet sind und dass der angeregte Zustand polarer ist als der Grundzustand.

Tabelle 4.23: Emissionsmaxima [nm] der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** (Die relative Intensität bei zwei Emissionsbanden ist in Klammern angegeben).

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
26a	567	400, 541 (0.15 : 1)	419, 612 (0.65 : 1)	396, 641 (0.14 : 1)	408, 653 (0.91 : 1)	406, 664 (0.48 : 1)
26b	550	544	607	620	640	643

Tabelle 4.24: Stokes-Verschiebungen und Übergangsdipolmomente ($\mu_A - \mu_G$) der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

	Feststoff	Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]					$\mu_A - \mu_G$
		CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM	[D]
26a	12310	5500 / 12300	4710 / 12580	5780 / 15610	6240 / 15600	6600 / 16170	10.4 ^[a]
26b	9210	11920	13870	14310	14660	14800	9.2

[a] Dieser Wert gilt nur für die langwellige Emission

Zusätzlich zu der langwelligen Emission zeigt **26a** in allen Lösungsmitteln eine weitere schwächere Bande am violetten Rand des sichtbaren Spektrums ($\lambda_{\max, \text{Em}} = 396$ nm in Chloroform bis 419 nm in Toluol) (Abb. 4.59). Eine eindeutige Solvatochromie lässt sich hierbei nicht feststellen. Daher entspricht diese Bande wahrscheinlich einem lokalen Übergang innerhalb der Dimesitylboryl-Gruppe. Vergleichsweise kleine Stokes-Verschiebungen (4710 cm⁻¹ bis 6600 cm⁻¹) sprechen hierbei gegen eine nennenswerte geometrische Relaxation im angeregten Zustand.

Im Vergleich zur sichtbaren Emission in Cyclohexan-Lösung emittieren beide *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** im Festkörper bei größerer Wellenlänge, wobei diese bathochrome Verschiebung bei **26a** ($\lambda_{\max, \text{Em}} = 567$ nm) stärker ausgeprägt ist als bei **26b** ($\lambda_{\max, \text{Em}} = 550$ nm).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Quantenausbeuten sind in Lösung sehr klein ($< 1\%$) und erreichen im Festkörper aufgrund von Restriktion molekularer Bewegungen geringfügig höhere Werte von 2% (**26a**) und 7% (**26b**) (Tabelle 4.25).

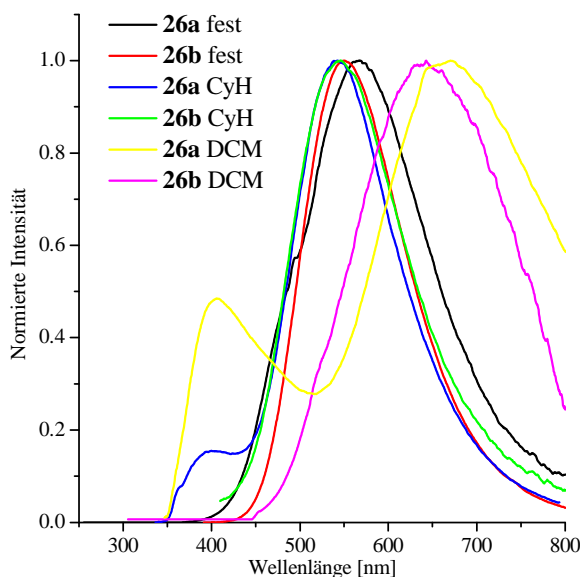


Abbildung 4.59: Emissionsspektren von **26** im Festkörper, in Cyclohexan und in Dichlormethan.

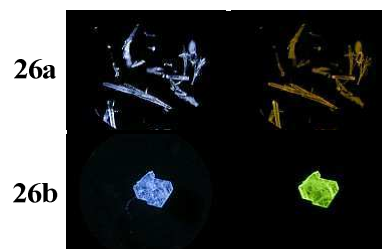


Abbildung 4.60: Fotos von Kristallen von **26**. Linke Spalte: Ohne UV-Bestrahlung. Rechte Spalte: Unter UV-Bestrahlung bei 350 nm.

Tabelle 4.25: Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_F [%] der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

	Feststoff	CyH	Toluol	CHCl ₃	THF	DCM
26a	2	$< 1 / < 1$	$< 1 / < 1$	$< 1 / < 1$	$< 1 / < 1$	$< 1 / < 1$
26b	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

4.4.5 DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Die berechneten Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 4.26). Die Energiebarrieren für die Rotation um die C1-B1-Bindung betragen $6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **26a** und bis zu $18.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei **26b**.

Abbildung 4.61 zeigt die Grenzorbitale der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**. Das HOMO ist eine Kombination aus π -Orbitalen der Mesityl-Reste ($\pi(\text{Mes})$) und das LUMO ist im Wesentlichen das leere p-Orbital des Bor-Atoms der Boryl-Gruppe (p(B)). Antibindende Cluster-Orbitale liegen bei deutlich höherer Energie, sodass der Cluster in beiden Fällen den Absorptionsprozess lediglich induktiv beeinflussen kann. Laut TD-DFT-Rechnungen können den Absorptionsbanden beider Verbindungen $\pi(\text{Mes})$ -p(B)-Übergänge mit Oszillator-Stärken von 0.0063 bis 0.1116 zugeordnet werden. Schwache Übergänge zwischen π -Orbitalen des Phenyl-Rings in **26b** und dem p(B)-Orbital sowie π - π^* -Übergänge innerhalb des Phenyl-

4. Ergebnisse und Diskussion

Rings treten bei deutlich höherer Energie weit im UV-Bereich auf. Eine um 0.12 eV kleinere HOMO-LUMO-Lücke bei **26b** entspricht der beobachteten bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von **26a** im Vergleich zu **26a** (Abschnitt 4.4.4.1).

Tabelle 4.26: Vergleich von berechneten und experimentellen Bindungslängen und -winkeln der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

	26a		26b	
	ber.	exp.	ber.	exp.
Bindungslängen [Å]				
C1-C2	1.671	1.677(3)	1.791	1.761(2)
C1-B1	1.641	1.635(3)	1.648	1.629(2)
C1-B3	1.723	1.728(3)	1.724	1.727(2)
C1-B6	1.757	1.756(3)	1.751	1.748(2)
B1-C3	1.601	1.595(3)	1.597	1.590(2)
B1-C12	1.593	1.581(3)	1.602	1.602(2)
Bindungswinkel [°]				
C1-B1-C3	116.9	115.7(2)	120.7	118.2(1)
C1-B1-C12	121.0	121.0(2)	118.3	119.4(1)
C3-B1-C12	122.2	123.3(2)	120.9	122.4(1)
Torsionswinkel [°]				
C2-C1-B1-C3	34.9	36.0	37.1	22.5
C2-C1-B1-C12	-145.1	-144.5	-145.8	-157.8
B3-C1-B1-C3	102.1	102.7	110.6	95.8
B3-C1-B1-C12	-77.8	-77.8	-72.3	-84.5

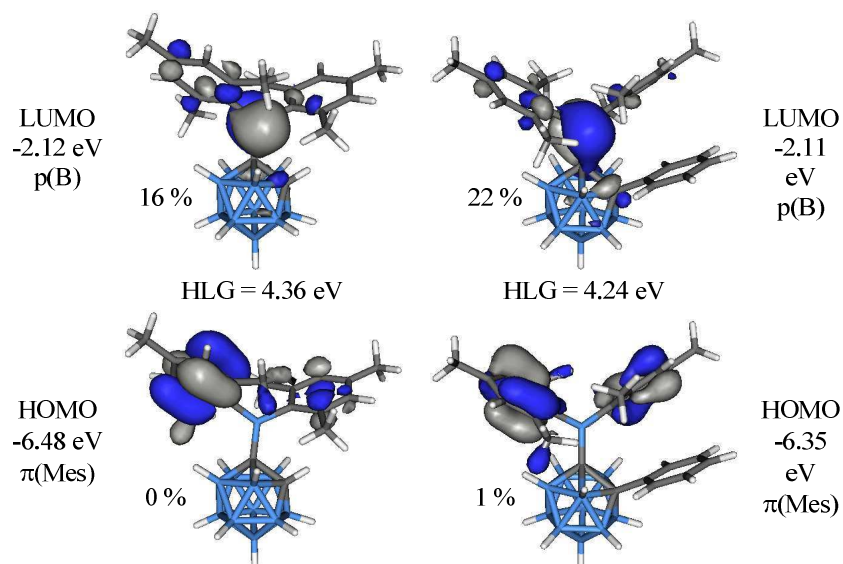


Abbildung 4.61: Grenzorbitale der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26a** (links) und **26b** (rechts). Die Prozentangaben sind die Cluster-Beiträge zu den Molekülorbitalen.
HLG = HOMO-LUMO-Lücke (HOMO-LUMO-Gap).

Um den Ursprung der sichtbaren CT-Emission der beiden *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** zu ergründen, wurden ihre Geometrien für den ersten angeregten Zustand (S_1) optimiert. Für

4. Ergebnisse und Diskussion

beide Verbindungen wurde eine „offene“ Cluster-Geometrie gefunden, die einen auf 2.384 Å (**26a**) bzw. 2.440 Å (**26b**) gedehnten C1-C2-Abstand besitzt. Die Grenzorbitale der S_1 -Geometrien sind in Abbildung 4.62 gezeigt (Diese wurden für den S_0 -Zustand berechnet, sodass LUMO und HOMO dem höchsten und zweit höchsten einfach besetzten Orbital im S_1 -Zustand entsprechen). Wie bei den S_0 -Geometrien ist das HOMO ein $\pi(\text{Mes})$ -Orbital. Das LUMO ist in beiden Fällen ein antibindendes Cluster-Orbital (cage*) mit gewissen Anteilen vom Bor-Atom der Boryl-Gruppe (**26a**: 15 %, **26b**: 8 %). Der HOMO-LUMO-Übergang entspricht demnach einem Ladungstransfer zwischen dem Cluster und den Mesityl-Resten. Die berechneten Wellenlängen für diesen Übergang liegen bei 859 nm (**26a**) und 783 nm (**26b**), allerdings sei hier darauf hingewiesen, dass das B3LYP-Funktional die Energie von CT-Übergängen häufig unterschätzt, besonders wenn die räumliche Überlappung der beteiligten Orbitale, wie in diesen Fällen, sehr gering ist.^[191,192]

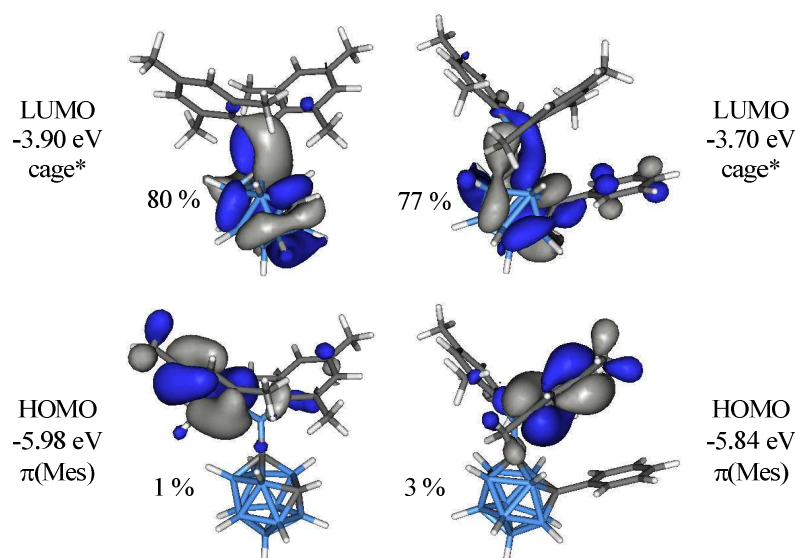


Abbildung 4.62: Grenzorbitale der S_1 -Geometrien der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26a** (links) und **26b** (rechts). Die Prozentangaben sind die Cluster-Beiträge zu den Molekülorbitalen.

4.4.6 Redoxchemie

Das Redox-Verhalten der *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** wurde mittels Cyclovoltammetrie in Acetonitril und Dichlormethan untersucht. Die entsprechenden Stromspitzen-Potentiale sind in Tabelle 4.27 aufgelistet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.27: Cyclovoltammetrische Daten der C-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**. Die Potentiale E sind in Volt angegeben.

	E(Red) kathodisch	E(Red1) anodisch	ΔE	E(Red2) anodisch	ΔE
Acetonitril; Glas-Kohlenstoff- Arbeits Elektrode					
26a	-1.85	-1.28	0.57	-1.40	0.45
26b ^[a]	-1.44	-1.25	0.19	-	-
Dichlormethan; Platin-Arbeits Elektrode					
26a	-2.23	-1.33	0.90	-1.54	0.69
26b	-1.75	-1.31	0.43	-1.44	0.31

[b] Halbstufen-Potential: -1.35 V.

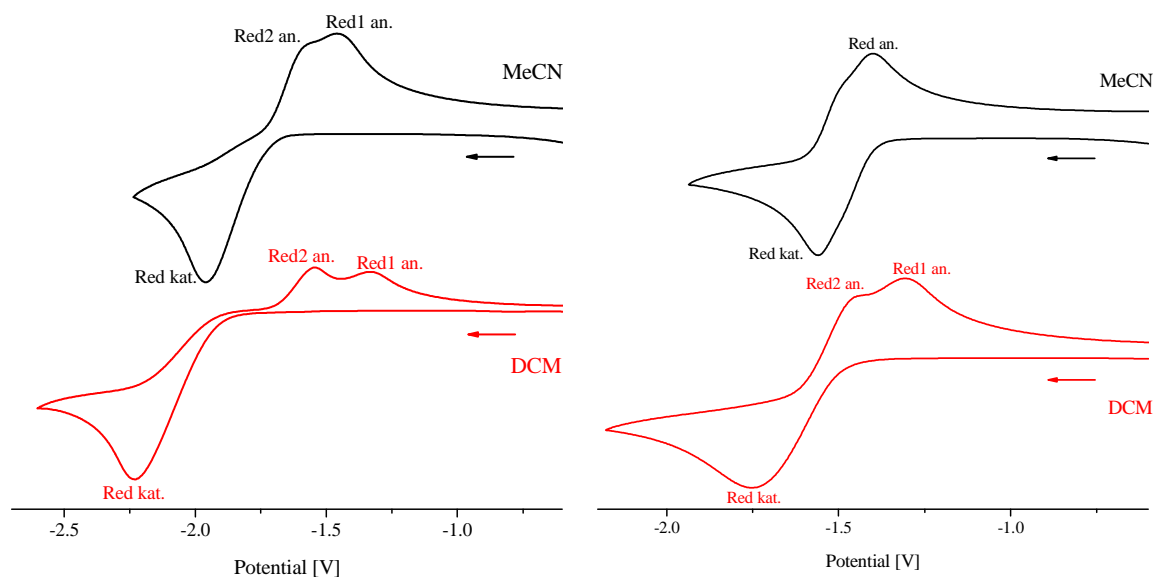


Abbildung 4.63: Cyclovoltammogramme von **26a** (links) und **26b** (rechts) in Acetonitril (schwarz) und Dichlormethan (rot).

Das Cyclovoltammogramm von **26b** in Acetonitril (Abb. 4.63) zeigt eine einzige Reduktionswelle bei -1.35 V. Die Differenz der Stromspitzen-Potentiale ΔE von 0.19 V lässt auf eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktion schließen. Beim Wechsel zu Dichlormethan nimmt ΔE stark zu und im anodischen Teil der Kurve werden zwei separate Stromspitzen sichtbar. Dieser Effekt weist auf einen verlangsamten Elektronentransfer in Dichlormethan hin. Irreversibilität des Reduktionsprozesses in Dichlormethan ist unwahrscheinlich. Bei Verbindung **26a** sind bereits in Acetonitril zwei Stromspitzen im anodischen Teil der Reduktionswelle zu erkennen und der Kurvenverlauf zeigt große ΔE -Werte. Diese Merkmale sind in Dichlormethan noch deutlicher ausgeprägt. Auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten kann nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich um einen reversiblen

4. Ergebnisse und Diskussion

Reduktionsprozess mit sehr langsamem Elektronentransfer (ähnlich wie bei 1,2-Diphenyl-*o*-carborane in Dichlormethan (vgl. Abschnitt 4.3.6)) handelt oder ob das Reduktionsprodukt Folge-Reaktionen eingeht, deren Produkte anschließend oxidiert werden. Für andere *o*-Carborane mit einer freien CH-Funktion am Cluster wurden Folge-Reaktionen nach einer elektrochemischen Reduktion beschrieben (s. Abschnitt 2.3.3). Bei einem Versuch Verbindung **26a** mit einem Überschuss von Natrium in DME unter Ultraschallbehandlung zu reduzieren wurde zunächst eine tiefrote Farbe beobachtet, die jedoch nach einigen Minuten in ein helles Orange umschlug. Diese Beobachtung deutet auf Folge-Reaktionen des primär gebildeten Reduktions-Produktes hin. Verbindung **26b** konnte unter analogen Bedingungen zu einem stabilen tiefroten Produkt reduziert werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 4.64) des Rückstands der Reaktionsmischung zeigt ein breites Signal bei 67.5 ppm, das dem Bor-Atom einer Dimesitylboryl-Gruppe zugeordnet werden kann. Signale, die Cluster-Bor-Atomen zuzuschreiben sind, liegen zwischen 0.1 ppm und 27.2 ppm.

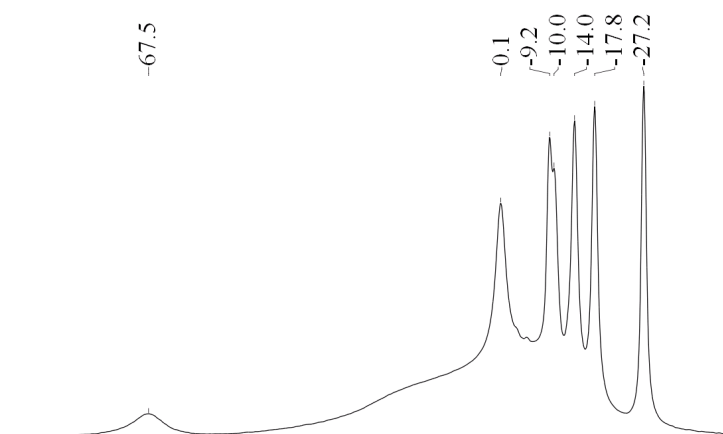


Abbildung 4.64: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\mathbf{26b}]^{2-}$ in Acetonitril- d_3 .

Tabelle 4.28: ^{11}B -NMR-Daten von $[\mathbf{26b}]^{2-}$ in Acetonitril- d_3 und Vergleich mit berechneten Werten.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]		
exp.	ber.	Zuordnung ^[a]
-27.2	-27.0	B8,10
-17.8	-17.6	B7,11
-14.0	-13.5	B4,5
-10.0	-9.5	B9
-9.2	-8.4	B12
0.1	-1.7	B3,6
67.5	58.3	BMes ₂

[a] siehe Abbildung 4.57.

Die Geometrie des Dianions $[\mathbf{26b}]^{2-}$ wurde mittels DFT-Rechnungen optimiert, wobei mehrere Energieminima gefunden wurden (vgl. Abschnitt 4.2.6). Tabelle 4.28 zeigt einen Vergleich der gemessenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen mit den berechneten Werten der in Abbildung 4.65 dargestellten Geometrie. Hierbei wurde eine Moleküldynamik[§] vorausgesetzt, welche die Struktur in ihr Spiegelbild überführt. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der dadurch äquivalent werdenden Positionen wurden gemittelt.

[§] Breite Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sprechen für eine dynamische Struktur.

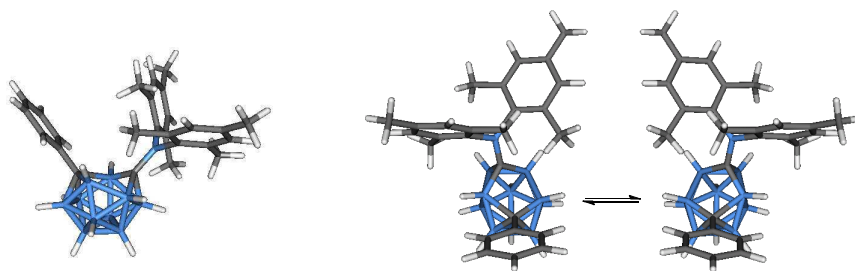


Abbildung 4.65: Optimierte Geometrie von $[26b]^{2-}$ und die angenommenen Moleküldynamik.

Die berechneten Werte stimmen für die Cluster-Bor-Atome sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die in Abbildung 4.65 gezeigte Geometrie stellt demnach einen sinnvollen Strukturvorschlag für $[26b]^{2-}$ dar. Der Cluster besitzt eine schalenförmige Struktur, die dem Konformer **A** von $[11d]^{2-}$ (Abschnitt 4.2.6; Abb. 4.36) ähnelt. Der C1-C2-Abstand ist jedoch mit 2.669 Å um 0.322 Å kürzer. Grund hierfür ist eine Delokalisierung von Elektronendichte vom Cluster in das formal freie p-Orbital des Bor-Atoms der Boryl-Gruppe, was anhand der Gestalt des HOMO_s (Abb. 4.66) ersichtlich wird. Diese Annahme steht im Einklang mit der gemessenen Hochfeld-Verschiebung des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals des Boryl-Bor-Atoms von

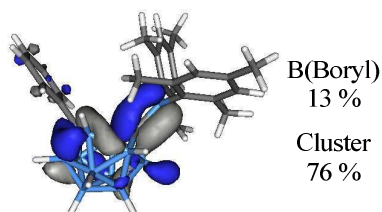


Abbildung 4.66: HOMO der optimierten Geometrie von $[26b]^{2-}$

ca. 13 ppm im Vergleich zum entsprechenden Signal der neutralen Ausgangs-Verbindung **26b**. Die etwas schlechtere Übereinstimmung der berechneten ^{11}B -NMR-Verschiebung mit dem experimentellen Wert für dieses Bor-Atom lässt sich durch Lösungsmittel-Einflüsse erklären.

4.5 Anionische Bis-(2'-phenyl-1',2'-o-carboran-1'-yl)-arene

Bisher lagen nur sehr wenig strukturelle Informationen über anionische Dicarbadodecaboran-Cluster mit einer ungeraden Gerüstelektronenzahl vor (s. Abschnitt 2.3.3).

Cyclovoltammetrische Untersuchungen (die hier nicht gezeigt sind) an den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Bis-(2'-phenyl-1',2'-o-carboran-1'-yl)-arenen **29** (Abb. 4.67) gaben eindeutige Hinweise auf die Existenz stabiler Dianionen,^[175] denen formal eine Anzahl von $2n+3$ Gerüstelektronen pro Cluster zuzuschreiben ist. Daher wurden die Verbindungen **29** für eine Reduktion im präparativen Maßstab ausgewählt, um die Struktur ihrer Dianionen $[29]^{2-}$ aufzuklären und Aussagen über die Ladungsverteilung innerhalb dieser Spezies zu treffen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5.1 Reduktion mit Alkalimetallen

Bei Zugabe von Natrium zu Lösungen der *p*-phenylen-verbrückten Bis(carboran)verbindungen **29** in DME oder THF wurde nach wenigen Sekunden die tiefblaue Farbe der Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ an der Metalloberfläche beobachtet. In präparativem Maßstab wurden die Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ durch Reduktion von **29** mit einem Überschuss von Natrium in DME erzeugt (Abb. 4.67). Das Reaktionsgemisch wurde hierbei 2.5 Stunden mit Ultraschall behandelt, um stets genügend reaktive Metalloberfläche zu gewährleisten.

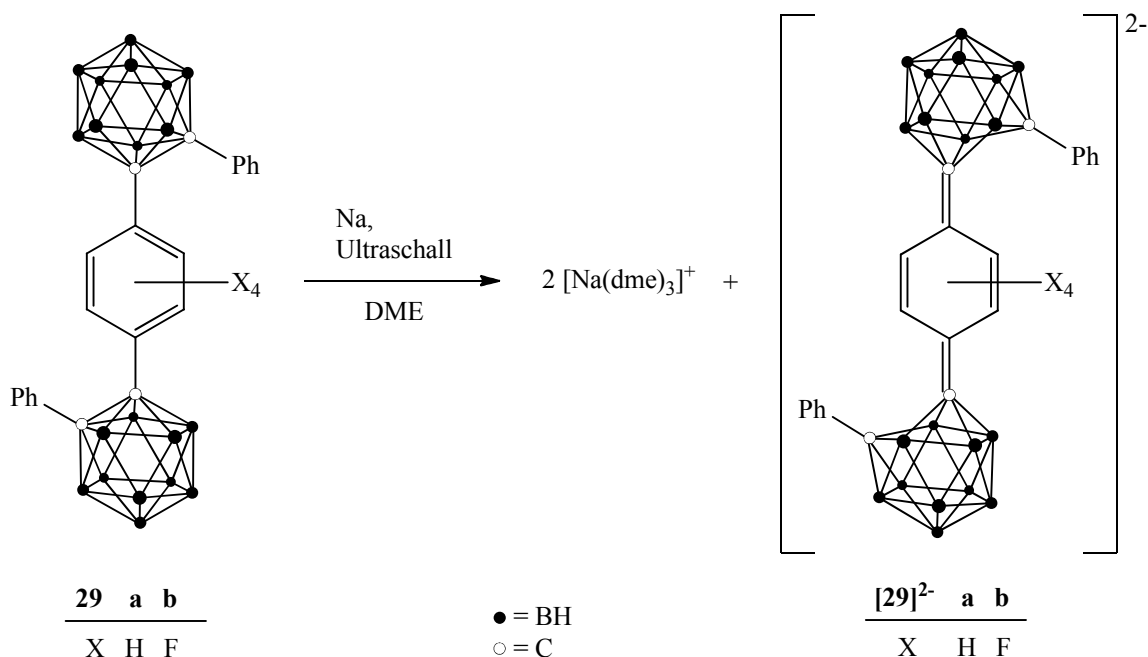


Abbildung 4.67: Reduktion von **29**.

Die fluorierte Verbindung **29b** reagierte hierbei deutlich schneller, was sich zum Einen durch die bessere Löslichkeit sowohl des Eduktes als auch des Produktes und zum Anderen durch das geringere Reduktionspotential^[175] erklären lässt. Die Reduktion von **29b** mit Kalium in THF führte innerhalb von 30 Minuten zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe des Dianions $[\mathbf{29b}]^{2-}$, die bei Luftkontakt sofort wieder auftrat. Dies spricht dafür, dass **29b** von Kalium reversibel zum entsprechenden Tetraanion reduziert wurde. $[\mathbf{29b}]^{2-}$ ließ sich auch durch Reduktion mit Lithium erzeugen.

Die Tris(dimethoxyethan)natrium-Salze $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29}]^{2-}$ wurden durch Kristallisation aus DME in Ausbeuten von 52 % ($[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29a}]^{2-}$) und 61 % ($[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29b}]^{2-}$) isoliert. Auch aus THF-Lösungen konnten Kristalle erhalten werden, die sich jedoch als instabil erwiesen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der Reduktion von **29b** führte zu einer schlechteren Ausbeute und einer geringeren Produktreinheit. Diese Tatsache ist sehr wahrscheinlich durch eine weitere Reduktion von $[\mathbf{29b}]^{2-}$ zum Tetraanion zu erklären.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Dianionen $[29]^{2-}$ sind als Lösungen in THF, DME, Acetonitril und Dichlormethan unter Luftausschluss stabil. Bei Luftkontakt wurden sie innerhalb von Sekunden oxidiert, was am Verschwinden ihrer intensiven blauen Farbe zu erkennen war. Auch die Festkörper waren nach wenigen Minuten an Luft entfärbt. Aufgrund dieser hohen Luftempfindlichkeit konnte für das Salz $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[29\text{b}]^{2-}$ keine passende Elementaranalyse erhalten werden, obwohl beide Salze den NMR-Spektren zufolge in reiner Form isoliert wurden.

Im Folgenden wird die in Abbildung 4.68 gezeigte Atom-Nummerierung für die Diskussion spektroskopischer und struktureller Daten verwendet.

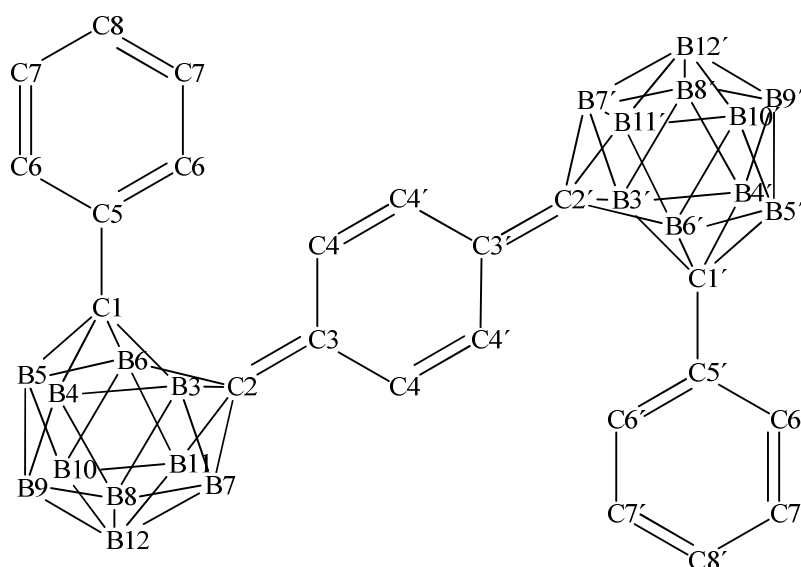


Abbildung 4.68: Atom-Nummerierung, die für die Dianionen $[29]^{2-}$ verwendet wird. Die Wasserstoff- bzw. Fluor-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

4.5.2 NMR-Daten

Die Tabellen 4.29 und 4.30 zeigen, dass die experimentellen ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Salze $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[29]^{2-}$ und die berechneten Werte der optimierten Strukturen der Dianionen $[29]^{2-}$ (Tabelle 4.31; Abb. 4.70) sehr gut überein stimmen. Die quantenchemischen Rechnungen liefern demnach ein realistisches Bild der in Lösung vorliegenden Molekülstrukturen.

Besonders auffällig sind die ^{11}B -NMR-Signale der Atome B8 und B10, die im Vergleich zu den ^{11}B -Kernresonanz übrigen Cluster-Bor-Atomen (und zu den Signalen der neutralen Ausgangsverbindungen **29**) stark hochfeld-verschoben bei -29.8 ppm ($[29\text{a}]^{2-}$) bzw. bei -27.1 ppm ($[29\text{b}]^{2-}$) erscheinen. Dies spricht dafür, dass sich ein beachtlicher Teil der negativen Ladungsdichte in den Dianionen $[29]^{2-}$ auf den Cluster-Gerüsten befindet. Allerdings ist auch das ^{19}F -NMR-Signal von $[29\text{b}]^{2-}$ (-146.7 ppm) verglichen mit dem Signal von **29b** (-130.1 ppm) deutlich zu hohem Feld verschoben. Die ^{13}C -Kerne in C2-Position

4. Ergebnisse und Diskussion

($\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] = 97.7 ($[\mathbf{29a}]^{2-}$), 100.2 ($[\mathbf{29b}]^{2-}$)) scheinen bei beiden Dianionen stärker abgeschirmt zu sein als die Kerne in C1-Position ($\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] = 66.2 ($[\mathbf{29a}]^{2-}$), 69.7 ($[\mathbf{29b}]^{2-}$)), was sich in ihrer stärkeren Hochfeld-Verschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum äußert. Diese Befunde legen eine Delokalisierung der negativen Ladungen über die *p*-Phenylen-Brücke nahe.

Tabelle 4.29: ^{11}B -NMR-Daten von $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29a}]^{2-}$ in Acetonitril- d_3 und Vergleich mit berechneten Werten.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]		
exp.	ber.	Zuordnung
-29.8	-31.6	B8,10
-11.7	-13.4	B3,6,9
	-13.0	B7,11
-8.4	-9.8	B4,5
-6.5	-6.2	B12

Tabelle 4.30: ^{11}B -NMR-Daten von $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29b}]^{2-}$ in Acetonitril- d_3 und Vergleich mit berechneten Werten.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [ppm]		
exp.	ber.	Zuordnung
-27.1	-29.2	B8,10
-11.2	-12.4	B7,11
-9.8	-11.9	B3,6
	-11.3	B9
-7.4	-9.1	B4,5
-4.7	-5.0	B12

4.5.3 Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle, die sich als geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse erwiesen, ließen sich von den Salzen $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29}]^{2-}$ durch Kristallisation aus DME erhalten. Die Molekülstrukturen der Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ sind in Abbildung 4.69 gezeigt und Tabelle 4.31 gibt ausgewählte Bindungslängen und Winkel wieder. Die Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ bestehen aus jeweils zwei Dicarbadodecaboran-Cluster, die über eines ihrer Kohlenstoff-Atome durch eine *p*-Phenylen-Brücke mit einander verknüpft sind und einen weiteren Phenyl-Rest am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom tragen. Beide Strukturen besitzen ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte des zentralen Aryl-Rings und die terminalen Phenyl-Gruppen liegen auf gegenüber liegenden Seiten der Ebene des zentralen Rings. Die Torsionswinkel C1-C2-C3-C4 und C2-C1-C5-C6 zeigen, dass alle Aryl-Ringe eine nahezu orthogonale Orientierung bezüglich des C1-C2-Vektors des angebundenen Clusters einnehmen.

Das auffälligste Strukturmerkmal beider Dianionen ist der CC-Abstand innerhalb der Cluster (C1-C2), der im Vergleich zu den neutralen Ausgangsverbindungen **29** um ca. 0.65 Å aufgeweitet ist und somit dem berechneten Wert im Radikalanion **XLIV** von 1,2-Diphenyl-*o*-carboran (2.389 Å) und dem gemessenen Wert im Biscarboran-Dianion **XLV** (2.400(6) Å - 2.418(6) Å) nahe kommt (Abschnitt 2.3.3). Im Einklang mit einer Öffnung des Clusters durch Spaltung der C1-C2-Bindung sind auch die Bindungen C1-B3/B6 länger als die Bindungen C1-B4/B5 ($\Delta = 0.04$ Å ($[\mathbf{29b}]^{2-}$) bis 0.06 Å ($[\mathbf{29a}]^{2-}$)) und die Bindungen

4. Ergebnisse und Diskussion

C2-B3/B6 sind deutlich länger als die Bindungen C2-B7/B11 ($\Delta = 0.14 \text{ \AA}$ ($[\mathbf{29a}]^{2-}$) bis 0.19 \AA ($[\mathbf{29b}]^{2-}$)). Die C2-Position entfernt sich demnach durch die Reduktion stärker aus ihrer ursprünglichen Lage im Cluster-Gerüst als die C1-Position.

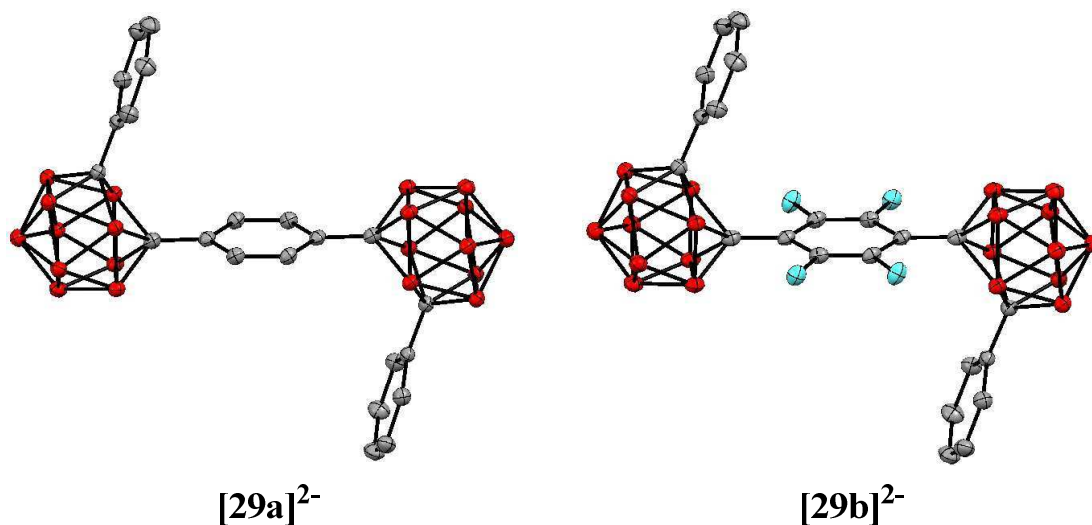


Abbildung 4.69: Molekülstrukturen der Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ im Kristall. Die Tris(dimethoxyethan)natrium-Kationen und die Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 4.31: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ in ihren Tris(dimethoxyethan)natrium-Salzen und Vergleich mit berechneten Werten.

	$[\mathbf{29a}]^{2-}$		$[\mathbf{29b}]^{2-}$	
	ber.	exp.	ber.	exp.
Bindungslängen [\AA]				
C1-C2	2.419	2.370(1)	2.438	2.387(2)
C1-B3/B6	1.695/1.695	1.694(1)/1.703(1)	1.689/1.686	1.690(2)/1.696(2)
C2-B3/B6	1.807/1.805	1.786(1)/1.775(1)	1.836/1.843	1.820(2)/1.815(2)
C1-B4/B5	1.650/1.650	1.646(1)/1.647(1)	1.650/1.651	1.649(2)/1.650(2)
C2-B7/B11	1.629/1.629	1.632(1)/1.635(1)	1.624/1.624	1.631(2)/1.635(2)
C1-C5	1.482	1.477(1)	1.486	1.484(2)
C2-C3	1.421	1.424(1)	1.416	1.421(2)
C3-C4	1.432	1.419(1)/1.421(1)	1.433	1.424(2)/1.422(2)
C4-C4'	1.372	1.368(1)	1.369	1.359(2)
Torsionswinkel [$^\circ$]				
C1-C2-C3-C4	90.0/-89.9	91.4/-89.8	89.3/-89.4	91.5/-89.0
C2-C1-C5-C6	-90.5/90.5	-87.9/93.6	-91.6/89.3	-87.3/94.5

Während die CC-Einfachbindungen, welche die terminalen Phenyl-Reste mit den Clustern verbinden (C1-C5), in den Dianionen nur geringfügig kürzer sind als in den Neutral-Molekülen ($\Delta = 0.02 \text{ \AA} - 0.03 \text{ \AA}$), lässt sich den CC-Bindungen, welche die Cluster mit dem zentralen Phenyl-Ring verknüpfen, nach einer Verkürzung um $0.08 \text{ \AA} - 0.09 \text{ \AA}$ ein gewisser Doppelbindungscharakter zuweisen. Die zentralen Phenylen-Brücken weisen eine chinoide

4. Ergebnisse und Diskussion

Verzerrung mit verlängerten C3-C4-Bindungen (gemittelt 1.420 Å ($[\mathbf{29a}]^{2-}$), 1.423 Å ($[\mathbf{29b}]^{2-}$)) und verkürzten C4-C4'-Bindungen (1.368(1) Å ($[\mathbf{29a}]^{2-}$), 1.359(2) Å ($[\mathbf{29b}]^{2-}$)) auf. Die CF-Bindungen sind in $[\mathbf{29b}]^{2-}$ geringfügig länger ($\Delta = 0.01$ Å) als im neutralen Edukt $\mathbf{29b}$. Die geometrischen Veränderungen im Cluster durch die Reduktion sowie die chinoide Verzerrung der *p*-Phenylen-Brücke, die im Falle des fluorierten Dianions $[\mathbf{29b}]^{2-}$ etwas stärker ausgeprägt sind als in $[\mathbf{29a}]^{2-}$, zeigen, dass die negativen Ladungen über beide Cluster und den verbrückenden Ring symmetrisch delokalisiert sind.

4.5.4 DFT-Rechnungen

Die berechneten Bindungslängen stimmen im Wesentlichen mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 4.31). Allerdings wird die Öffnung der Cluster an der C1-C2-Achse von den Rechnungen um ca. 0.05 Å überschätzt. Die HOMOs beider Dianionen (Abb. 4.70) sind symmetrisch über die Moleküle verteilt und die *p*-Phenylen-Brücken tragen signifikant zu diesen Molekülorbitalen bei. Dies unterstützt die Schlussfolgerung aus den Struktur- und NMR-Daten (Abschnitt 4.5.3 und 4.5.2), dass die negativen Ladungen über den verbrückenden Ring und beide Cluster delokalisiert sind. Die Cluster tragen mit jeweils 36 % ($[\mathbf{29a}]^{2-}$) bzw. 35 % ($[\mathbf{29b}]^{2-}$) zum HOMO bei, sodass sich diesen formal eine Gerüstelektronen-Anzahl von ca. $2n+2.7$ zuschreiben lässt. Der etwas höhere Brücken-Anteil am HOMO in $[\mathbf{29b}]^{2-}$ ist durch die elektronenziehenden Fluor-Substituenten bedingt.

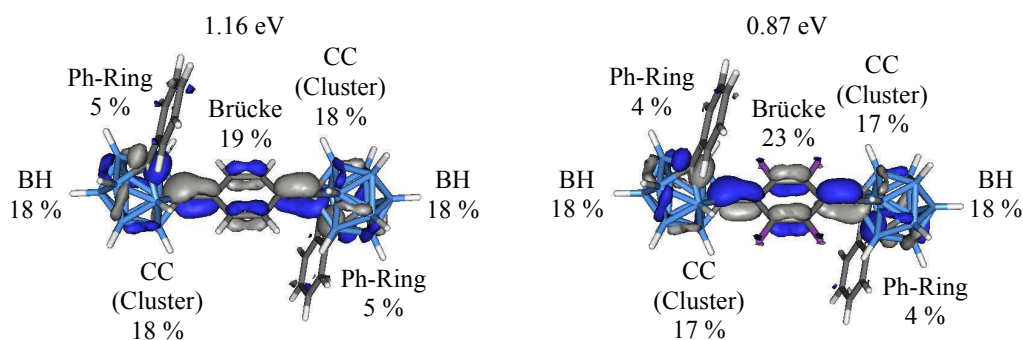


Abbildung 4.70: HOMOs der Dianionen $[\mathbf{29a}]^{2-}$ (links) und $[\mathbf{29b}]^{2-}$ (rechts).

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sämtliche Experimente wurden, sofern nicht anders beschrieben, in Standard-glasschliffapparaturen unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasbrennerflamme im Vakuum von restlichem Wasser befreit. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in Umlaufapparaturen getrocknet und mit Inertgas gesättigt.^[193]

5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik

Kernresonanzspektren

Alle Messungen wurden bei einer Gerätetemperatur von 295 K unter Inertgas durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden, sofern nicht anders angegeben, ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Proben wurden in den jeweils angegebenen getrockneten deuterierten Lösungsmitteln vermessen. Die Zuordnung der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Signale wurde durch ¹³C-DEPT135-, HH-COSY-, HMQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie gestützt.

NMR-Spektrometer:

1) Bruker AM Avance DRX 500

Messfrequenzen: ¹H: 500.13 MHz; ¹³C: 125.75 MHz; ¹¹B: 160.46 MHz; ¹⁹F: 470.60 MHz.

2) Bruker Avance III 300

Messfrequenzen: ¹H: 300.13 MHz; ¹¹B: 96.29 MHz.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-Spektren auf dem Bruker AM Avance DRX 500 gemessen.

Referenzen:

¹H-NMR-Spektren:

Als interner Standard diente das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde (CDCl₃ 7.24 ppm, C₆D₆ 7.15 ppm, CD₂Cl₂ 5.32 ppm, CD₃CN 1.94 ppm).

¹³C-NMR-Spektren:

Als interner Standard diente das Signal des deuterierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde (CDCl₃ 77.16 ppm, C₆D₆ 128.06 ppm, CD₂Cl₂ 53.84 ppm, CD₃CN 1.32 ppm).

¹¹B-NMR-Spektren:

5. Experimenteller Teil

Externer Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

^{19}F -NMR-Spektren:

Externer Standard CFCl_3 .

UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Messungen der Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren und der Lumineszenz-Lebenszeiten sowie die Berechnungen der Quantenausbeuten wurden von Lena Böhling und Dr. Regina Brockhinke aus der Arbeitsgruppe PC I durchgeführt. Absorptionsspektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer aufgenommen (Shimadzu UV-2550). Emissionsspektren wurden aus zweidimensionalen AES-Spektren entnommen. Der verwendete Aufbau zur Messung der AES-Spektren ähnelt dem eines kommerziell erhältlichen Fluoreszenz-Spektrometers.^[194] Die Quantenausbeuten der Festkörper wurden mit Hilfe einer Integrationskugel nach der Methode von DE MELLO bestimmt.^[17]

Lumineszenz-Lebenszeiten wurden mit der TCSPC-Methode gemessen.^[7,195]

Die Konzentration gelöster Proben betrug 20 - 70 μM . Festkörper-Proben wurden durch Sublimation der Probesubstanzen auf Quarzplatten ($35 \times 10 \times 1 \text{ mm}$) unter Schlenk-Bedingungen hergestellt. Dazu wurde die Quarzplatte in einen 100 mL-Rundkolben gelegt und ein Kristall der zu untersuchenden Verbindung wurde unterhalb der Platte platziert. Der Kolben wurde evakuiert und bis zum Beginn der Sublimation von unten erhitzt.

Cyclovoltammetrie

Die Messungen wurden von Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK) bei 298 K unter Stickstoff-Atmosphäre mit einem EcoChemie Autolab PG-STAT 30 Potentiostaten und Platin-Drähten als Gegen- und Referenzelektrode durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente ein weiterer Platin-Draht oder eine Glas-Kohlenstoff-Elektrode.

Analyt-Konzentration: 10^{-3} M

Elektrolyt: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, 0.1 M

Vorschubgeschwindigkeit: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Interner Standard: Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar (FcH/FcH^+) (0.0 V)

Spektroelektrochemie

Die Messungen wurden von Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK) mit einer standardmäßigen OTTLE-Zelle^[131] und einem EcoChemie Autolab PG-STAT 30

5. Experimenteller Teil

Potentiostaten durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektrode dienten Platin-Netze. Ein Silberdraht fungierte als Referenz-Elektrode.

Analyt-Konzentration: 10^{-3} M

Elektrolyt: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, 0.1 M

Lösungsmittel: Dichlormethan

Massenspektren

EI:

VG Autospec sectorfield mass spectrometer (Micromass), Ionisierungsenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperaturprogramm von 20 °C - 650 °C.

Shimadzu GCMS-QP2010S Gas Chromatograph Mass Spectrometer, Ionisierungsenergie 70 eV, Temperaturprogramm von 20 °C - 330 °C.

Bei Isotopenmustern werden nur die jeweils intensivsten Signale angegeben.

Elementaranalysen

Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld;

Mikroanalytisches Labor Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler an der Universität Bielefeld angefertigt.

Diffraktometer:

1) Bruker Nonius KappaCCD. Verwendete Röntgenstrahlung: $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

2) Bruker AXS X8. Verwendete Röntgenstrahlung: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Rechner:

MicroVax II.

Programmpaket:

SHELXL-97.^[196]

DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Die Berechnungen zu den (neutralen) Verbindungen **LII**, **11**, **13a,b**, **23** - **25** sowie sämtliche S_1 -Geometrie-Optimierungen wurden von Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK)

5. Experimenteller Teil

durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen erfolgten mit dem Gaussian 03^[197]- oder Gaussian 09^[198]-Programmpaket. Sämtliche Geometrien wurden, sofern nicht anders vermerkt, auf dem B3LYP/6-31G*-Theorieniveau^[199-202] ohne Symmetrie-Beschränkungen optimiert. Frequenz-Analysen der vollständig optimierten Geometrien zeigten keine imaginären Frequenzen. Molekülorbital-Darstellungen wurden mit Molekel^[203] angefertigt und Gausssum2.2^[204] diente zur Berechnung der prozentualen Orbital-Beiträge und der Simulation von IR-Spektren. Die dabei verwendeten Frequenzen wurden mit einem Faktor von 0.9613 skaliert.^[205] Berechnete ¹¹B-NMR-Verschiebungen von optimierten Geometrien wurden mit der GIAO^[206-208]-B3LYP/6-31G*-Methode erhalten, die geeignet ist, Aussagen über die mit hoher Wahrscheinlichkeit in Lösung vorliegenden Strukturen von Carboranen zu treffen.^[96] Als Referenz diente Bortrifluorid-Etherat. TD-DFT-Rechnungen für die Modellverbindung **LII** mit dem CAM-B3LYP-Funktional,^[209] das für Donor-Akzeptor-Systeme und CT-Übergänge besser geeignet ist als das B3LYP-Funktional, ergaben ähnliche Ergebnisse wie die in dieser Arbeit beschriebene Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional.

5.3 Ausgangsverbindungen

o-Carboran (**XXIV**)

Reaktion von *nido*-Decaboran (B₁₀H₁₄) mit Acetylen in Gegenwart von Diethylsulfid.^[77]

m-Carboran (**XXV**)

Lithiierung von *o*-Carboran und Silylierung mit Dichlordimethylsilan^[210] gefolgt von thermischer Isomerisierung^[89] und anschließender Abspaltung der Silylgruppen.^[211] Im Unterschied zur Patentvorschrift wurde für die Desilylierung anstellen von Kaliumfluorid Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat stöchiometrisch eingesetzt.

1-tert-Butyl-*o*-carboran

Reaktion von *nido*-Decaboran (B₁₀H₁₄) mit *tert*-Butylacetylen in Gegenwart von Acetonitril.^[212] Abweichend von der Literaturvorschrift wurde das Rohprodukt aufgrund besserer Löslichkeit mit Toluol anstelle von *n*-Hexan chromatographiert. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum sublimiert.

1-Trimethylsilyl-*o*-carboran

Lithiierung von *o*-Carboran (**XXIV**) und Silylierung mit Chlortrimethylsilan.^[212]

5. Experimenteller Teil

4,5-Dibrom-*o*-xylol

Bromierung von *o*-Xylol mit elementarem Brom in Gegenwart katalytischer Mengen Iod.^[213]

1-Phenyl-*o*-carboran (27)

Reaktion von *nido*-Decaboran (B₁₀H₁₄) mit Phenylacetylen in Gegenwart von *N,N*-Dimethylanilin.^[214]

N,N'-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylendiamin (1c)

Buchwald-Hartwig-Kupplung von 1,2-Dibrombenzol und *tert*-Butylamin.^[155] Im Unterschied zur Literaturvorschrift wurde als Katalysator *in situ* erzeugtes Bis(1,3-bis(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazol-2-yl)palladium verwendet. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen der Synthese von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-dimesityl-*o*-phenylendiamin (**1i**) (siehe Abschnitt 5.4.2).

N,N'-Diadamantyl-*o*-phenylendiamin (1d)

Buchwald-Hartwig-Kupplung von 1,2-Dibrombenzol und Adamant-1-ylamin.^[156] Im Unterschied zur Literaturvorschrift wurde als Katalysator *in situ* erzeugtes Bis(1,3-bis(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazol-2-yl)palladium verwendet. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen der Synthese von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-dimesityl-*o*-phenylendiamin (**1i**) (siehe Abschnitt 5.4.2).

N,N'-Dimesityl-*o*-phenylendiamin (1f)

Buchwald-Hartwig-Kupplung von 1,2-Dibrombenzol und Mesitylamin.^[157] Im Unterschied zur Literaturvorschrift wurde als Katalysator *in situ* erzeugtes Bis(1,3-bis(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazol-2-yl)palladium verwendet. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen der Synthese von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-dimesityl-*o*-phenylendiamin (**1i**) (siehe Abschnitt 5.4.2).

N,N'-Bis-(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-*o*-phenylendiamin (1g)

Buchwald-Hartwig-Kupplung von 1,2-Dibrombenzol und 2,6-Di-*iso*-propylanilin.^[158]

4,5-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*o*-phenylendiamin (1h)

Buchwald-Hartwig-Kupplung von 4,5-Dibrom-*o*-xylol und Anilin.^[158] Das Produkt wurde zusätzlich aus Methanol umkristallisiert.

5. Experimenteller Teil

2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (6a)

Cyclokondensation von *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin (**1a**) mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.^[48]

2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (6c)

Cyclokondensation von *N,N'*-Diphenyl-*o*-phenylendiamin (**1e**) mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.^[49]

2-Brom-1,3-bis-(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (6e)

Cyclokondensation von *N,N'*-Bis-(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-*o*-phenylendiamin (**1g**) mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.^[162] Die Aufarbeitung erfolgte durch Kurzweg-Destillation gefolgt von Kristallisation aus *n*-Hexan.

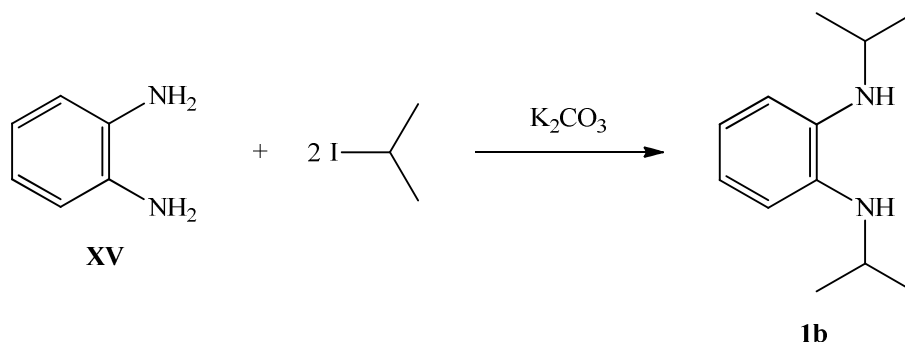
1,4-Bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (29a)

Hergestellt und zur Verfügung gestellt von Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK).

2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (29b)

Hergestellt und zur Verfügung gestellt von Dr. Mark A. Fox (Durham University, UK).

Alle anderen Chemikalien wurden kommerziell erworben oder von der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld zur Verfügung gestellt.

5.4 Versuchsbeschreibungen^h5.4.1 Synthese von *N,N'*-Di-*iso*-propyl-*o*-phenylendiamin (**1b**)

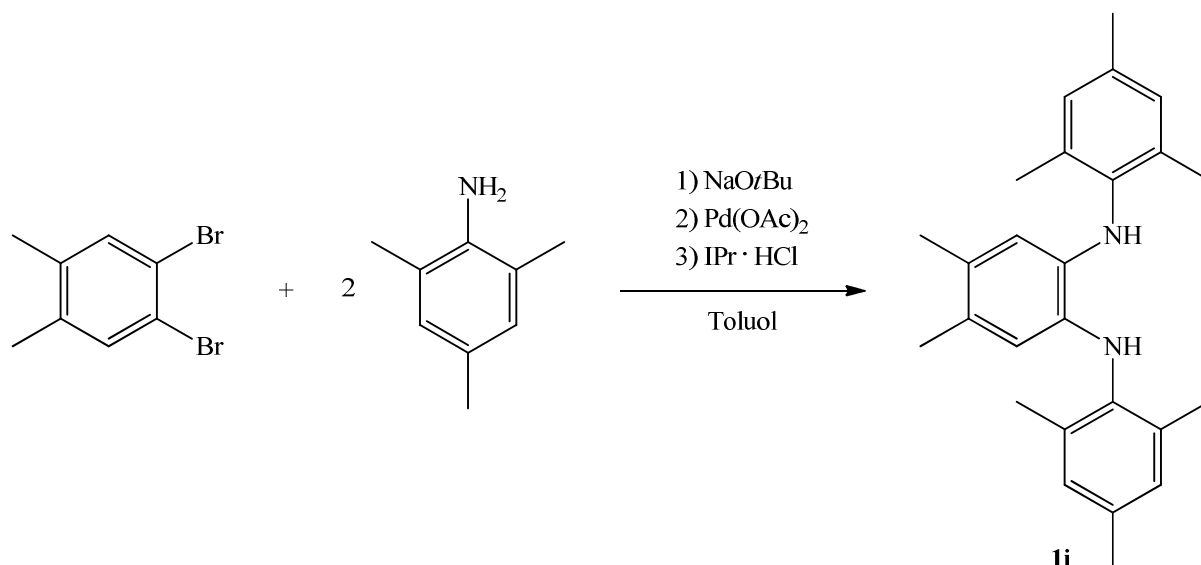
Ein Gemisch aus *o*-Phenyldiamin (**XV**) (5.04 g, 46.61 mmol), Kaliumcarbonat (12.95 g, 93.70 mmol) und 2-Iodpropan (30 mL, 51 g, 0.30 mol) wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde *n*-Pentan (50 mL) zugefügt und mit Wasser (70 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde erneut mit *n*-Pentan (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der braune ölige Rückstand wurde mit Toluol über Kieselgel (0.06 mm - 0.20 mm) filtriert und erneut im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das resultierende rötliche Öl wurde mit Magnesiumsulfat versetzt und durch Kurzweg-Destillation (0.1 mbar, $T_{\text{Bad}} = 100\text{ °C}$) gereinigt. Das Produkt **1b** (7.12 g, 37.03 mmol, 79 %) wurde als farblose ölige Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 12 H, CH(CH₃)₂), 3.15 (s, br, 2 H, NH), 3.57 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.70 (m, 2 H, C₆H₄), 6.77 (m, 2 H, C₆H₄).

^h Die Zuordnung von NMR-Signalen erfolgt, soweit möglich, über eine Darstellung der entsprechenden Strukturformate in Textform durch eine Kurzschreibweise. In den Fällen, in denen dies nicht sinnvoll ist, wird auf die Atom-Nummerierung, die der Nomenklatur der Verbindungen zugrunde liegt, zurückgegriffen. Kristallographische Daten befinden sich im Anhang oder sind unter der angegebenen CCDC-Nummer verfügbar unter: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

5. Experimenteller Teil

5.4.2 Synthese von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-dimesityl-*o*-phenylendiamin (**1i**)



Die Katalysator-Lösung bestehend aus 1,3-Bis-(2',6'-di-*iso*-propylphenyl)-imidazoliumchlorid (0.52 g, 1.22 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (0.16 g, 1.66 mmol), Palladiumacetat (0.10 g, 0.45 mmol) und Toluol (10 mL) wurde durch Erwärmen und Ultraschallbehandlung unter Luftkontakt angesetzt und anschließend zu einem Gemisch aus 4,5-Dibrom-*o*-xylo (11.10 g, 42.05 mmol), Mesitylamin (13.00 mL, 12.52 g, 92.62 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (12.13 g, 126.22 mmol) und Toluol (80 mL) gegeben. Die Mischung wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei ein Feststoff entstand. Nach dem Erkalten wurden gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (60 mL), Wasser (60 mL) und weiteres Toluol (100 mL) zugegeben und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (2 × 60 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (60 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Methanol (30 mL) suspendiert und filtriert. Der abfiltrierte Feststoff wurde mit Methanol (15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **1i** (4.70 g, 12.62 mmol, 30 %) fiel als olivgrünes Pulver an.

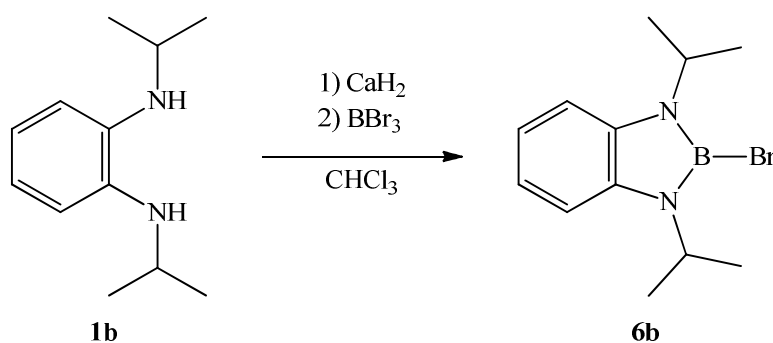
¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.03 (s, 6 H, C₆H₂(CH₃)₂), 2.20 (s, 12 H, *ortho*-CH₃), 2.33 (s, 6 H, *para*-CH₃), 5.02 (s, 2 H, NH), 6.10 (s, 2 H, H_{3,6}), 6.96 (s, 4 H, CH_{Mes}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 18.4 (s, *ortho*-CH₃), 19.3 (s, C₆H₂(CH₃)₂), 21.0 (s, *para*-CH₃), 116.1 (s, C_{3,6}), 127.8 (s, C_{4,5}), 129.4 (s, CH_{Mes}), 133.1 (s, C_{1,2}), 133.3 (s, C_{ortho}), 133.8 (s, C_{para}), 137.5 (s, C_{ipso}).

MS (EI): m/z = 372.2 (M⁺, 100 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.3 Synthese von 2-Brom-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6b**)



Eine Lösung von *N,N'*-Di-*iso*-propyl-*o*-phenyldiamin (**1b**) (2.08 g, 10.82 mmol) in Chloroform (30 mL) wurde tropfenweise zu einem Gemisch aus Calciumhydrid (1.84 g, 43.71 mmol), Bortribromid (1.25 mL, 3.30 g, 13.19 mmol) und Chloroform (30 mL) gegeben, wobei sich die Suspension leicht erwärmte. Nach 21 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und der Filterrückstand mit Chloroform (10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und das zurück bleibende braune Öl wurde durch Kurzweg-Destillation ($7 \cdot 10^{-2}$ mbar, $T_{\text{Bad}} = 100$ °C) gereinigt. Das Produkt **6b** (1.33 g, 4.73 mmol, 44 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 4.45 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.98 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.21 (m, 2 H, H_{5,8}).

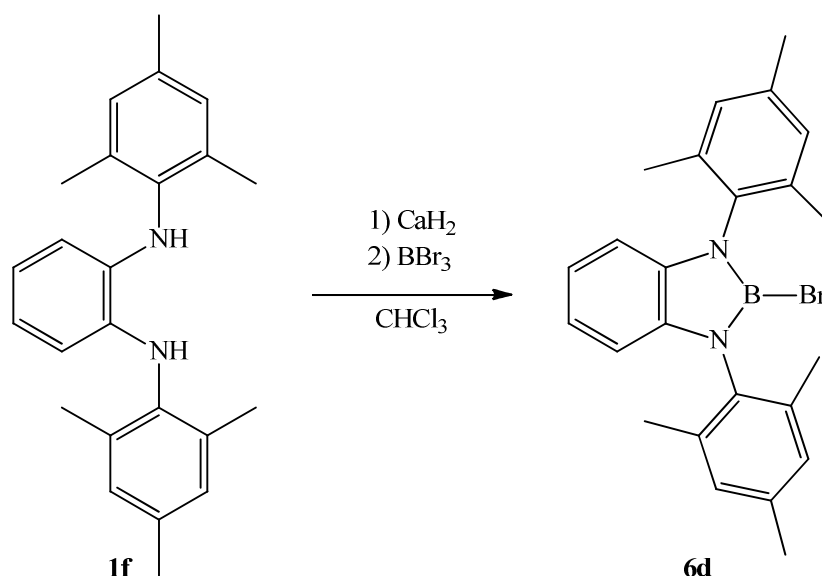
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 22.1 (s, CH(CH₃)₂), 46.3 (s, CH(CH₃)₂), 110.6 (s, C_{5,8}), 118.7 (s, C_{6,7}), 136.1 (s, C_{4,9}).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 22.4 (s).

MS (EI): $m/z = 281.9$ (M⁺, 54 %), 264.9 (M⁺-Me, 100 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.5 Synthese von 2-Brom-1,3-dimesityl-1,3,2-benzodiazaborol (**6d**)



Zu einer Mischung aus Calciumhydrid (0.98 g, 23.28 mmol), Bortribromid (0.61 mL, 1.61 g, 6.44 mmol) und Chloroform (20 mL) wurde eine Lösung von *N,N'*-Dimesityl-*o*-phenyldiamin (**1f**) (2.00 g, 5.81 mmol) in Chloroform (50 mL) tropfenweise zugegeben. Nach 17 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand mit Chloroform (10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand wurde durch Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar, Gasbrennerflamme) gefolgt von Kristallisation aus *n*-Hexan (10 mL) und Waschen mit *n*-Hexan (5 mL) gereinigt. Das Produkt **6d** (1.60 g, 3.69 mmol, 64 %) wurde als grauer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 2.04 (s, 12 H, *ortho*- CH_3), 2.35 (s, 6 H, *para*- CH_3), 6.60 (m, 2 H, H5,8), 6.93 (m, 2 H, H6,7), 7.02 (s, 4 H, CH_{Mes}).

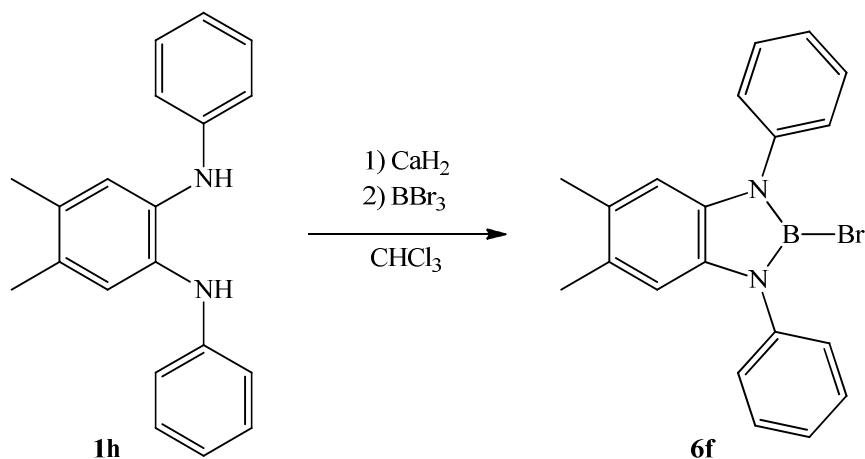
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 18.0 (s, *ortho*- CH_3), 21.3 (s, *para*- CH_3), 110.2 (s, C5,8), 120.3 (s, C6,7), 129.3 (s, CH_{Mes}), 133.7 (s, C_{ipso}), 136.1 (s, C_{ortho}), 136.5 (s, C4,9), 137.3 (s, C_{para}).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 23.5 (s).

MS (EI): m/z = 434.1 (M^+ , 100 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.6 Synthese von 2-Brom-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6f**)



Eine Lösung von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-*o*-phenyldiamin (**1h**) (5.58 g, 19.35 mmol) in Chloroform (60 mL) wurde zu einem Gemisch aus Calciumhydrid (3.26 g, 77.45 mmol), Bortribromid (2.20 mL, 5.81 g, 23.21 mmol) und Chloroform (60 mL) getropft. Nach 21 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand mit Chloroform (30 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand wurde durch zweifache Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Das Produkt **6f** (6.68 g, 17.71 mmol, 92 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.26 (s, 6 H, C₆H₂(CH₃)₂), 6.89 (s, 2 H, H_{5,8}), 7.39 (tt, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H_{para}), 7.45 (dd, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.2 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.52 (m, 4 H, H_{meta}).

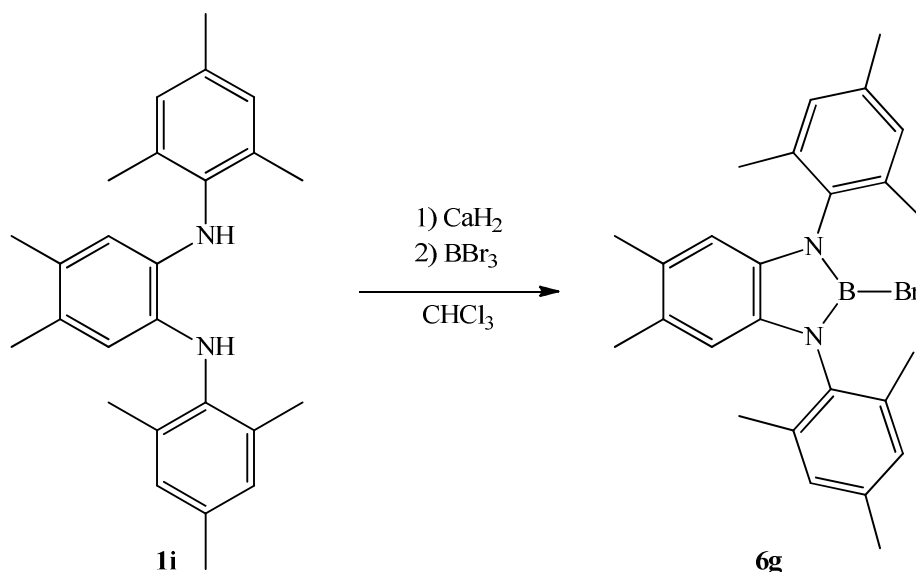
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 20.0 (s, C₆H₂(CH₃)₂), 111.6 (s, C_{5,8}), 126.7 (s, C_{para}), 127.3 (s, C_{ortho}), 128.9 (s, C_{6,7}), 129.4 (s, C_{meta}), 135.2 (s, C_{4,9}), 139.3 (s, C_{ipso}).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 23.6 (s).

MS (EI): *m/z* = 375.9 (M⁺, 100 %), 360.9 (M⁺-Me, 38 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.7 Synthese von 2-Brom-1,3-dimesityl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6g**)



Zu einem Gemisch aus Calciumhydrid (1.49 g, 35.40 mmol), Bortribromid (0.92 mL, 2.43 g, 9.71 mmol) und Chloroform (30 mL) wurde eine Lösung von 4,5-Dimethyl-*N,N'*-dimesityl-*o*-phenyldiamin (**1i**) (3.29 g, 8.83 mmol) in Chloroform (75 mL) getropft. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand mit Chloroform (2×10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand wurde durch Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Das Produkt **6g** (2.84 g, 6.16 mmol, 70 %) wurde als hell brauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.15 (s, 12 H, *ortho*- CH_3), 2.26 (s, 6 H, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (s, 6 H, *para*- CH_3), 6.48 (s, 4 H, CH_{Mes}), 7.11 (s, 2 H, H5,8).

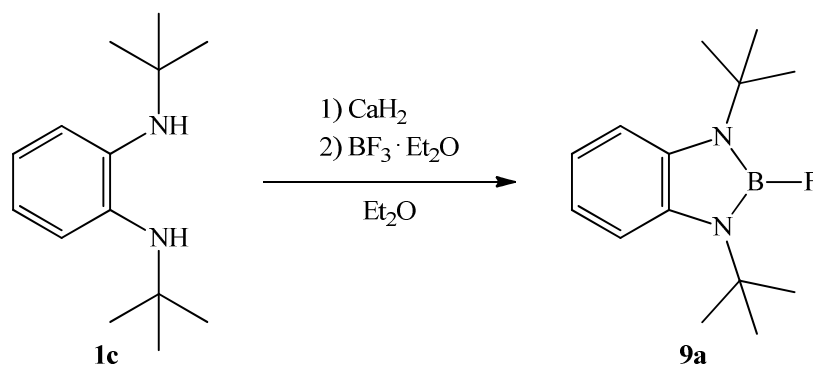
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 23.3 (s).

MS (EI): $m/z = 460.2$ (M^+ , 100 %).

Röntgenstrukturanalyse: jaka16 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.8 Synthese von 2-Fluor-1,3-di-*tert*-butyl-1,3,2-benzodiazaborol (**9a**)



Eine Lösung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenyldiamin (**1c**) (8.18 g, 37.12 mmol) in Diethylether (20 mL) wurde tropfenweise zu einem Gemisch aus Calciumhydrid (6.24 g, 128.24 mmol), Bortrifluorid-Etherat (9.10 mL, 10.50 g, 73.99 mmol) und Diethylether (80 mL) gegeben. Nach 19 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und der Filtrückstand mit Diethylether (2×30 mL) gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde durch Kurzweg-Destillation (0.5 mbar, $T_{\text{Bad}} = 120$ °C) gereinigt. Das Produkt **9a** (2.37 g, 9.43 mmol, 25 %) wurde als farblose, harzartige Masse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.59 (d, $^5J_{\text{HF}} = 2.6$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.91 (m, 2 H, H6,7), 7.28 (m, 2 H, H5,8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 30.0 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.5 (d, $^3J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, C5,8), 117.7 (s, C6,7), 134.9 (d, $^3J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz, C4,9).

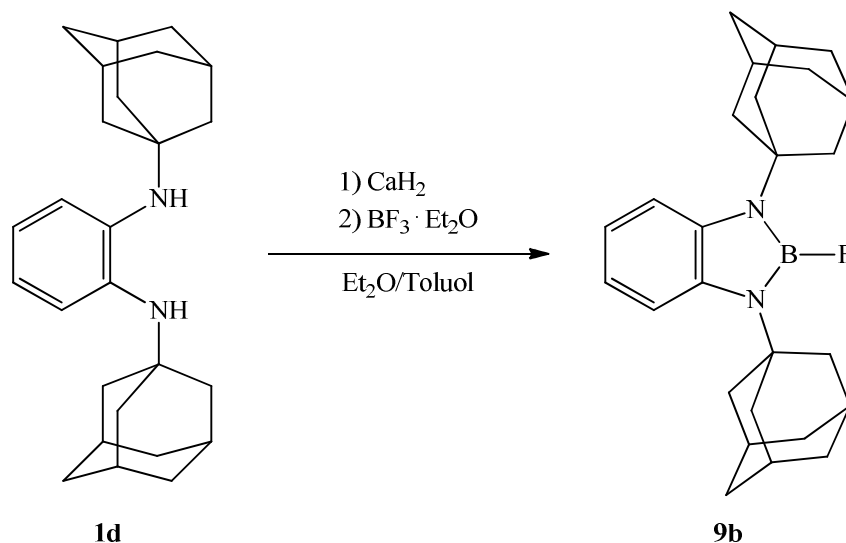
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 22.0 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -138.0 (s).

MS (EI): $m/z = 248.1$ (M^+ , 18 %), 233.0 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 10 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.9 Synthese von 2-Fluor-1,3-diadamant-1'-yl-1,3,2-benzodiazaborol (**9b**)



Zu einem Gemisch aus Calciumhydrid (1.28 g, 30.41 mmol), Bortrifluorid-Etherat (1.90 mL, 2.19 g, 15.45 mmol) und Diethylether (70 mL) wurde eine Lösung von *N,N'*-Diadamantyl-*o*-phenyldiamin (**1d**) (2.87 g, 7.62 mmol) in Toluol (70 mL) getropft und die Mischung nach 4 Tage Rühren bei Raumtemperatur filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit heißem Toluol (2×15 mL) gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in Chloroform (7 mL) aufgenommen und heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit weiterem Chloroform (3 mL) gewaschen und die vereinigten Filtrate wurden erneut im Vakuum zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wurde in Toluol (5 mL) aufgenommen und das Gemisch wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat entstand bei -30 °C ein Feststoff, der mit *n*-Hexan (3×3 mL) gewaschen wurde. Man erhielt das Produkt **9b** (0.58 g, 1.43 mmol, 19 %) in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.73 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 6 H, H8',9',10'), 1.77 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 6 H, H8',9',10'), 2.17 (s, br, 6 H, CH_{Ad}), 2.29 (s, br, 12 H, H2',3',4'), 6.85 (m, 2 H, H6,7), 7.39 (m, 2 H, H5,8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 30.0 (s, CH_{Ad}), 36.7 (s, C8',9',10'), 41.6 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, C2',3',4'), 55.0 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.8$ Hz, NC_{Ad}), 114.1 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.2$ Hz, C5,8), 117.3 (s, C6,7), 134.2 (d, $^3J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz, C4,9).

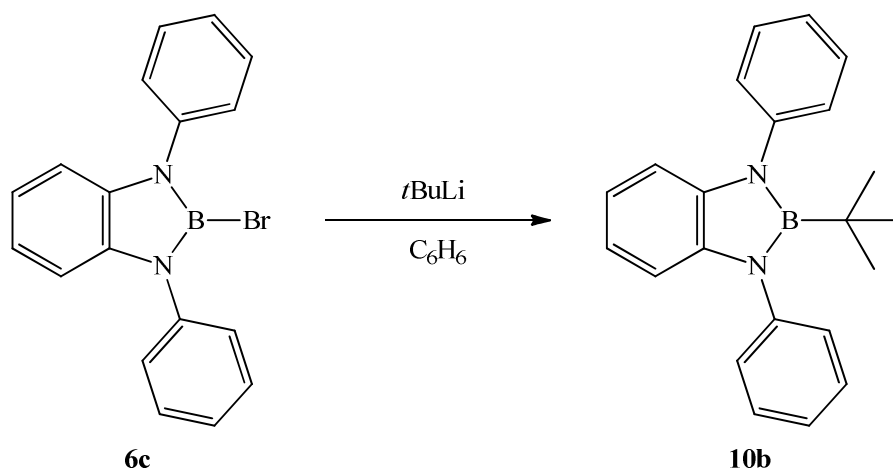
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 22.1 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -136.4 (s).

MS (EI): $m/z = 404.3$ (M^+ , 68 %).

5. Experimenteller Teil

5.4.10 Synthese von 2-*tert*-Butyl-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (10b)



Eine *tert*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Pentan, 1.40 mL, 2.24 mmol) wurde zu einer Lösung 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (0.71 g, 2.02 mmol) in Benzol (4.5 mL) gegeben. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der Filtrerrückstand wurde mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Gasbrennerflamme) wurde ein farbloses Sublimat erhalten, das in einem Gemisch aus *n*-Hexan (6 mL) und Dichlormethan (5 mL) aufgenommen wurde. Die Lösung wurde filtriert und bis zum Beginn einer Kristallisation eingengt. Durch Lagern bei -30 °C entstanden Kristalle, die mit *n*-Hexan (2×1 mL) gewaschen wurden. Das Produkt **10b** (0.23 g, 0.70 mmol, 35 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

1H -NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.90 (s, 9 H, CCH₃), 6.56 (m, 2 H, H_{5,8}), 6.88 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.36 (d, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.40 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, H_{para}), 7.49 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 4 H, H_{meta}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 30.4 (s, CCH₃), 109.8 (s, C_{5,8}), 119.4 (s, C_{6,7}), 127.2 (s, C_{para}), 129.3 (s, C_{meta}), 129.5 (s, C_{ortho}), 139.1 (s, C_{4,9}), 142.1 (s, C_{ipso}), CCH₃ nicht detektierbar.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 31.4 (s).

MS (EI): m/z = 326.2 (M^+ , 51 %), 311.1 ($M^+ - Me$, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₂H₂₃BN₂ [326.24]

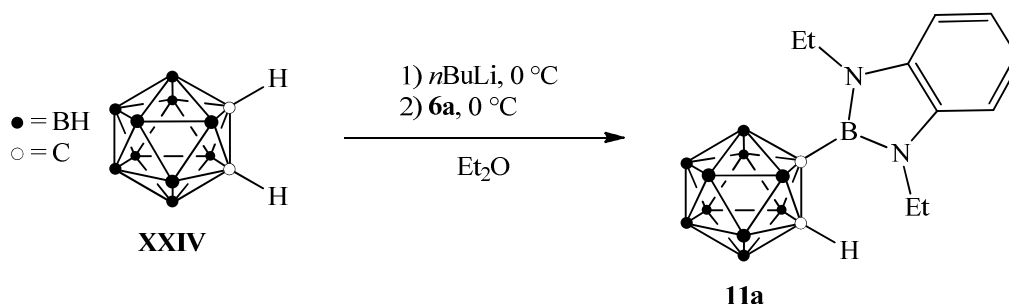
Ber.: C 80.99 %, H 7.11 %, N 8.59 %

Gef.: C 80.73 %, H 7.11 %, N 8.55 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka26 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.11 Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (11a)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 5.25 mL, 8.40 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von *o*-Carboran (XXIV) (1.15 g, 7.97 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. Nach 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (6a) (2.04 g, 8.06 mmol) in *n*-Hexan (15 mL) wurde zutropft. Das Gemisch wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Kurzweg-Destillation im Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Gasbrennerflamme) lieferte ein farbloses Sublimat, das durch Kristallisation aus Dichlormethan (15 mL) und waschen mit *n*-Hexan (3 mL) gereinigt wurde. Das Produkt **11a** (1.45 g, 4.58 mmol, 58 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.6 - 3.3 (m, br, 10 H, BH), 3.91 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, CH₂), 4.00 (s, br, 1 H, B₁₀H₁₀C₂H), 7.12 (s, 4 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 16.1 (s, CH₃), 37.9 (s, CH₂), 59.1 (s, CB₁₀H₁₀CH), 109.7 (s, C_{5,8}), 120.4 (s, C_{6,7}), 136.1 (s, C_{4,9}), C₂'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.4 (s), -10.4 (s), -7.5 (s), -1.7 (s), 0.5 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.5 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): *m/z* = 316.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₂H₂₅B₁₁N₂ [316.26]

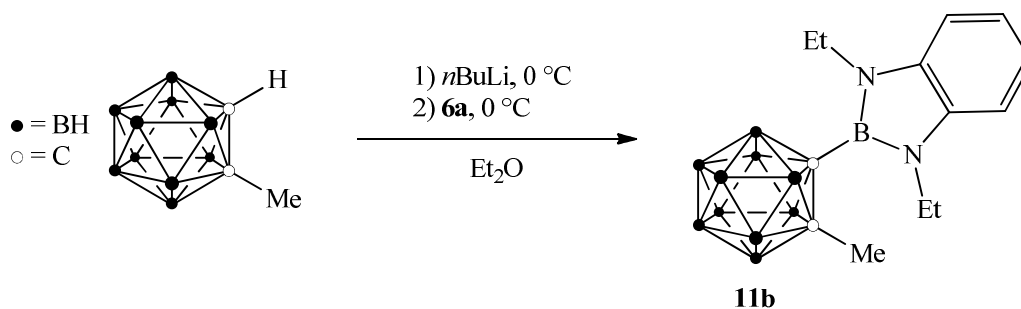
Ber.: C 45.57 %, H 7.97 %, N 8.86 %

Gef.: C 45.30 %, H 7.78 %, N 8.59 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847427.

5. Experimenteller Teil

5.4.12 Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole (**11b**)



Die Lösung von 1-Methyl-*o*-carboran (1.66 g, 10.49 mmol) in Diethylether (45 mL) wurde tropfenweise bei 0 °C mit einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 6.90 mL, 11.04 mmol) versetzt und das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C eine Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (2.66 g, 10.52 mmol) in *n*-Hexan (35 mL) zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde mit Toluol (2 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte erneut zur Trockne eingedunstet. Der zurückbleibende Feststoff wurde aus einem Gemisch aus Dichlormethan (6 mL) und *n*-Hexan (12 mL) umkristallisiert und mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen, wobei man das Produkt **11b** (1.52 g, 4.60 mmol, 44 %) als farblosen Feststoff erhielt.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 0.93 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.27 (s, 3 H, B₁₀H₁₀C₂CH₃), 2.0 - 3.9 (m, br, 10 H, BH), 3.64 (s, br, 4 H, CH₂), 6.81 (m, 2 H, H_{5,8}), 7.04 (m, 2 H, H_{6,7}).

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 16.0 (s, CH₂CH₃), 25.3 (s, B₁₀H₁₀C₂CH₃), 38.4 (s, CH₂CH₃), 76.8 (s, CB₁₀H₁₀CMe), 110.8 (s, C_{5,8}), 121.1 (s, C_{6,7}), 137.1 (s, C_{4,9}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -9.4 (s), -8.5 (s), -7.2 (s), -4.6 (s), 1.6 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.1 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): *m/z* = 330.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₃H₂₇B₁₁N₂ [330.29]

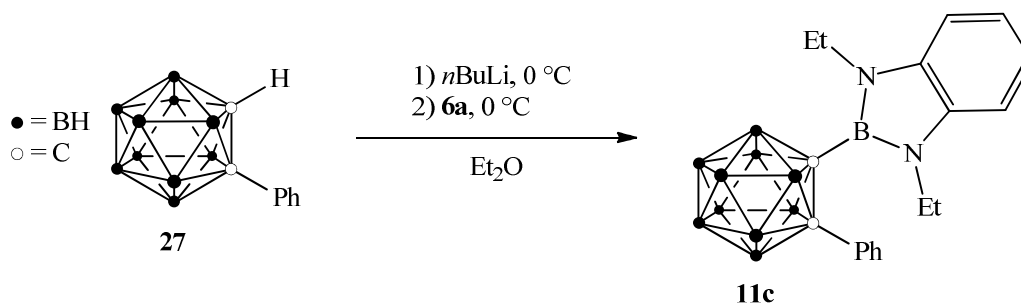
Ber.: C 47.27 %, H 8.24 %, N 8.48 %

Gef.: C 47.30 %, H 8.13 %, N 8.15 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847428.

5. Experimenteller Teil

5.4.13 Synthese von 2-(1'-Phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**11c**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 3.10 mL, 4.96 mmol) wurde tropfenweise zu einer gekühlten Lösung (0 °C) von 1-Phenyl-*o*-carboran (**27**) (1.03 g, 4.67 mmol) in Diethylether (30 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (1.20 g, 4.74 mmol) in *n*-Hexan (15 mL) wurde zugetropft und das Gemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol (2 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte erneut zur Trockne eingengt. Der verbleibende Feststoff wurde in einem Gemisch aus *n*-Hexan (60 mL) und Dichlormethan (4 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat erhielt man bei -30 °C einen Feststoff, der mit *n*-Hexan gewaschen wurde. Das Produkt **11c** (1.48 g, 3.77 mmol, 81 %) wurde in Form schwach gelber Kristalle gewonnen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.25 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.7 - 3.9 (m, br, 10 H, BH), 4.02 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, CH₂), 7.09 (s, 4 H, C₆H₄), 7.18 (m, 2 H, H_{meta}), 7.26 (m, 1 H, H_{para}), 7.63 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H, H_{ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 15.6 (s, CH₃), 38.0 (s, CH₂), 83.5 (s, CB₁₀H₁₀CPh), 110.0 (s, C_{5,8}), 120.2 (s, C_{6,7}), 128.6 (s, C_{meta}), 129.6 (s, C_{ortho}), 130.3 (s, C_{para}), 132.7 (s, C_{ipso}), 136.4 (s, C_{4,9}), C2'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -10.6 (s), -8.9 (s), -7.7 (s), -3.0 (s), 1.6 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.2 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 392.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₈H₂₉B₁₁N₂ [392.36]

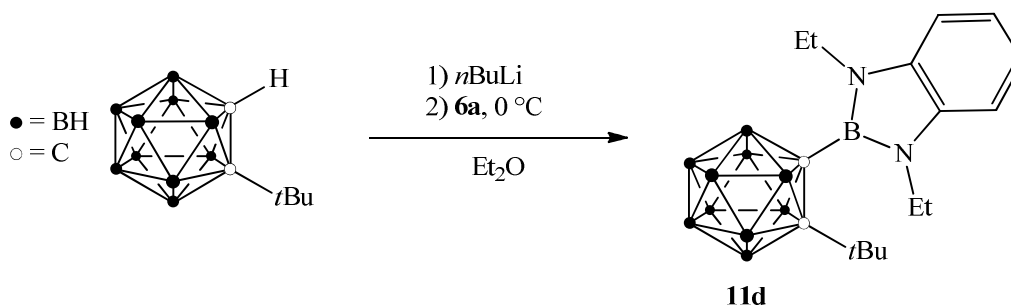
Ber.: C 55.10 %, H 7.45 %, N 7.14 %

Gef.: C 55.08 %, H 7.40 %, N 6.97 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847429.

5. Experimenteller Teil

5.4.14 Synthese von 2-(1'-*tert*-Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**11d**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 1.25 mL, 2.00 mmol) wurde zur Lösung von *t*-Butyl-*o*-carboran (0.38 g, 1.90 mmol) in Diethylether (20 mL) gegeben und die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C eine Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (0.53 g, 2.10 mmol) in *n*-Hexan (6 mL) zugetropft. Nach 72 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (2 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden erneut vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde aus einem Gemisch aus Dichlormethan (0.5 mL) und *n*-Hexan (12 mL) umkristallisiert und mit *n*-Hexan (1 mL) gewaschen. Das Produkt **11d** (0.58 g, 1.56 mmol, 82 %) wurde als schwach gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃) 1.40 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.6 - 3.6 (m, br, 10 H, BH), 4.01 (dq, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 4.23 (dq, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J = 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 7.21 (m, 4 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 14.9 (s, CH₂CH₃), 35.5 (s, C(CH₃)₃), 38.2 (s, CH₂CH₃), 39.0 (s, C(CH₃)₃), 96.0 (s, CB₁₀H₁₀C*t*Bu), 110.4 (s, C_{5,8}), 120.3 (s, C_{6,7}), 136.5 (s, C_{4,9}), C2'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -11.8 (s), -9.6 (s), -6.8 (s), -3.2 (s), 0.4 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.3 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 372.4 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₆H₃₃B₁₁N₂ [372.37]

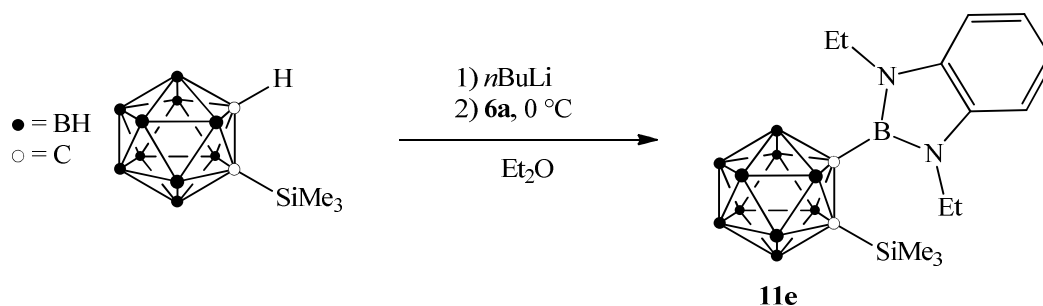
Ber.: C 51.61 %, H 8.93 %, N 7.52 %

Gef.: C 51.62 %, H 8.69 %, N 7.52 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847430.

5. Experimenteller Teil

5.4.15 Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**11e**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 0.94 mL, 1.50 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von 1-Trimethylsilyl-*o*-carboran (0.31 g, 1.43 mmol) in Diethylether (10 mL) gegeben. Das Gemisch wurde nach 45 Minuten Rühren bei Raumtemperatur auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (0.37 g, 1.46 mmol) in *n*-Hexan (5 mL) versetzt. Nach 45 Stunden bei Raumtemperatur wurden flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit Toluol (3 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Kristallisation des Rückstandes aus einem Gemisch aus Dichlormethan (2 mL) und *n*-Hexan (12 mL) und anschließendem Waschen mit *n*-Hexan (2 mL) lieferte das Produkt **11e** (0.31 g, 0.80 mmol, 56 %) in Form farbloser Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.05 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.38 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H, CH₂CH₃), 1.6 - 3.4 (m, br, 10 H, BH), 4.01 (dq, ²J_{HH} = 14.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 4.18 (dq, ²J_{HH} = 14.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 7.11 (m, 4 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -0.1 (s, Si(CH₃)₃), 15.4 (s, CH₂CH₃), 38.3 (s, CH₂CH₃), 75.3 (s, CB₁₀H₁₀CSiMe₃), 110.4 (s, C5,8), 120.4 (s, C6,7), 136.3 (s, C4,9), C2'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -11.6 (s), -9.2 (s), -5.1 (s), 1.1 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.1 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): *m/z* = 388.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₅H₃₃B₁₁SiN₂ [388.44]

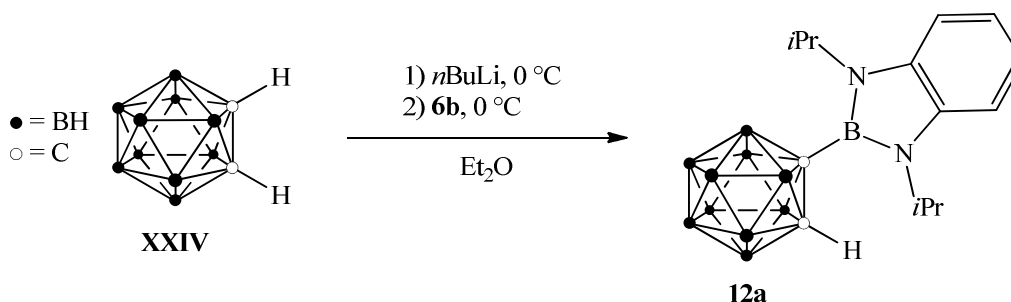
Ber.: C 46.38 %, H 8.56 %, N 7.21 %

Gef.: C 46.43 %, H 8.47 %, N 7.19 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847431.

5. Experimenteller Teil

5.4.16 Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (12a)



Zu einer Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.83 g, 5.75 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde unter Eiskühlung eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 3.80 mL, 6.08 mmol) getropft. Nach 50 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde bei 0 °C eine Lösung 2-Brom-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6b**) (1.62 g, 5.77 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde mit heißem Toluol (2 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte erneut im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wurde in einem Gemisch aus *n*-Hexan (13 mL) und Dichlormethan (4 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Bei -30 °C entstand im Filtrat ein feinkristalliner Feststoff, der mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen wurde. Das Produkt **12a** (0.99 g, 2.88 mmol, 50 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.59 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.7 - 3.3 (m, br, 10 H, BH), 4.02 (s, br, 1 H, B₁₀H₁₀C₂H), 4.67 (sept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 7.04 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.41 (m, 2 H, H_{5,8}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 21.3 (s, CH(CH₃)₂), 46.0 (s, CH(CH₃)₂), 60.1 (s, CB₁₀H₁₀CH), 114.1 (s, C_{5,8}), 119.2 (s, C_{6,7}), 134.9 (s, C_{4,9}), C₂'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.4 (s), -10.1 (s), -7.4 (s), -1.8 (s), 0.9 (s), (Cluster-Bor-Atome), 23.2 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 344.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₁₄H₂₉B₁₁N₂ [344.32]

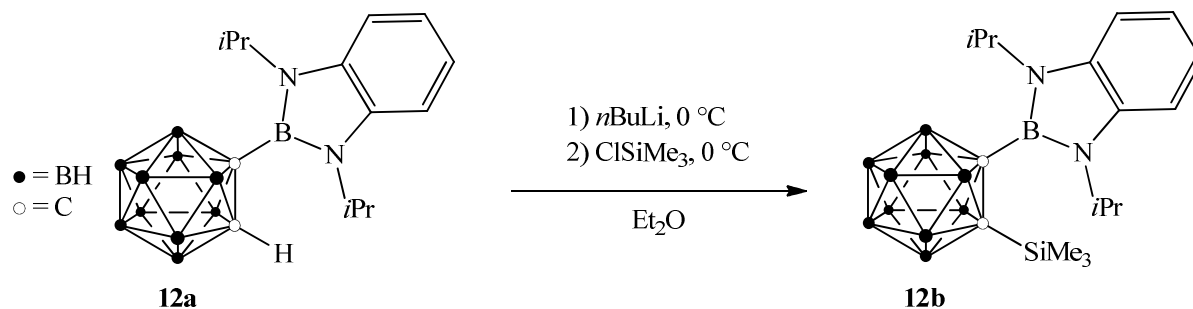
Ber.: C 48.84 %, H 8.49 %, N 8.14 %

Gef.: C 48.75 %, H 8.49 %, N 8.03 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka 28 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.17 Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (**12b**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 0.36 mL, 0.58 mmol) wurde unter Eiskühlung zu einer Lösung von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-di-*iso*-propyl-1,3,2-benzodiazaborol (**12a**) in Diethylether (10 mL) getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde erneut auf 0 °C gekühlt und Chlortrimethylsilan (0.13 mL, 0.11 g, 1.03 mmol) zugegeben. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit heißem Toluol (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden erneut im Vakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand aus einem Gemisch aus *n*-Hexan (5 mL) und Dichlormethan (1 mL) kristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (3 mL) gewaschen. Das Produkt **12b** (0.07 g, 0.17 mmol, 32 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.01 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.45 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 1.5 - 3.5 (m, br, 10 H, BH), 1.62 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂), 5.09 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, CH(CH₃)₂), 6.99 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.39 (m, 2 H, H_{5,8}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -0.2 (s, Si(CH₃)₃), 20.9 (s, CH(CH₃)₂), 21.4 (s, CH(CH₃)₂), 45.7 (s, CH(CH₃)₂), 114.4 (s, C_{5,8}), 119.2 (s, C_{6,7}), 134.9 (s, C_{4,9}), CB₁₀H₁₀CSiMe₃- und C2'-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -11.4 (s), -9.0 (s), -4.8 (s), 1.0 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.8 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 416.4 (M⁺, 100 %).

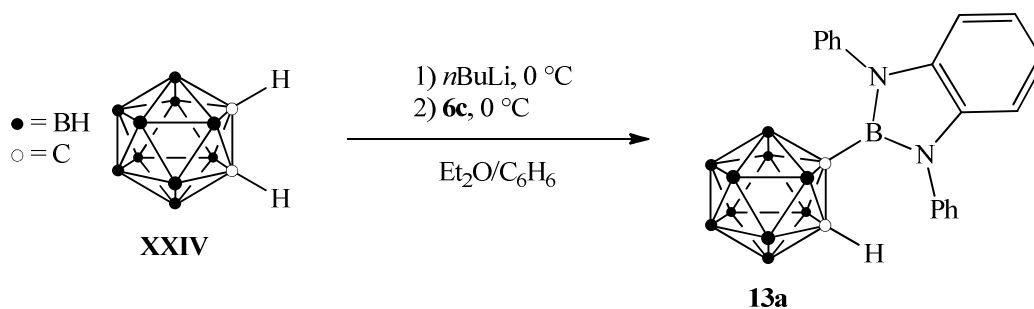
Elementaranalyse: C₁₇H₃₇B₁₁SiN₂ [416.50]

Ber.: C 49.02 %, H 8.95 %, N 6.73 %

Gef.: C 48.30 %, H 8.97 %, N 6.44 %

5. Experimenteller Teil

5.4.18 Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**13a**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 1.32 mL, 2.11 mmol) wurde tropfenweise zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.29 g, 2.01 mmol) in Diethylether (10 mL) gegeben. Nach 45 Minuten bei Raumtemperatur wurde erneut auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (0.69 g, 1.99 mmol) in Benzol (5 mL) zugetropft. Nachdem die Mischung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, extrahierte man den Rückstand mit Toluol (2 × 6 mL). Von den vereinigten Extrakten wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Feststoff in einem Gemisch aus Dichlormethan (6 mL) und *n*-Hexan (6 mL) aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde filtriert und auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, wobei sich ein Feststoff abschied. Dieser wurde durch Zugabe von Dichlormethan (1.5 mL) wieder gelöst. Aus dieser Lösung wuchsen bei –30 °C farblose Kristalle des Produkts **13a** (0.20 g, 0.49 mmol, 24 %), die mit *n*-Hexan (1.5 mL) gewaschen wurden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.1 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 3.02 (s, br, 1 H, B₁₀H₁₀C₂H), 6.54 (m, 2 H, H-5,8), 6.97 (m, 2 H, H-6,7), 7.33 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 3.1 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.51 (m, 6 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 58.3 (s, CB₁₀H₁₀C₂H), 111.0 (s, C_{5,8}), 121.2 (s, C_{6,7}), 128.8 (s, C_{para}), 129.5 (s, C_{ortho}), 129.9 (s, C_{meta}), 138.0 (s, C_{4,9}), 138.8 (s, C_{ipso}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = –12.9 (s), –11.4 (s), –7.9 (s), –2.2 (s), 0.3 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.6 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): *m/z* = 412.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₀H₂₅B₁₁N₂ [412.35]

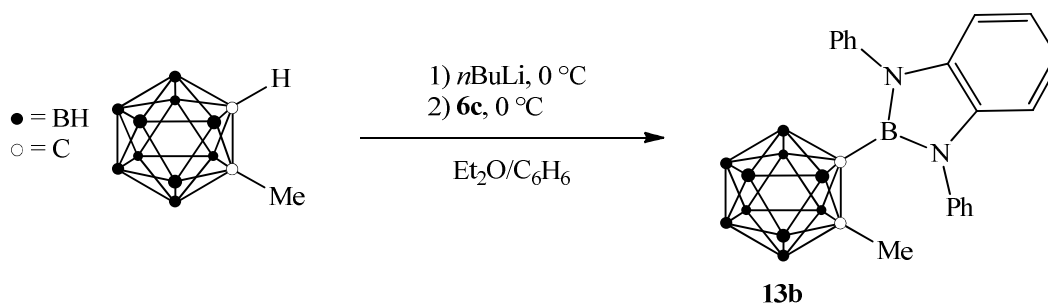
Ber.: C 58.26 %, H 6.11 %, N 6.79 %

Gef.: C 58.37 %, H 6.16 %, N 6.84 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847432.

5. Experimenteller Teil

5.4.19 Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13b)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 1.90 mL, 3.04 mmol) wurde bei 0 °C zur Lösung von 1-Methyl-*o*-carboran (0.43 g, 2.72 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. Dieses Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (0.95 g, 2.73 mmol) in Benzol (6 mL) versetzt. Das Gemisch wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Gasbrennerflamme) wurde ein farbloses Sublimat erhalten, das in einem 1:1-Gemisch (10 mL) aus Dichlormethan und *n*-Hexan gelöst wurde. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingeeengt. Bei -20 °C entstand in dieser Lösung ein Feststoff, der mit *n*-Hexan (2×1 mL) gewaschen wurde. Das Produkt **13b** (0.28 g, 0.66 mmol, 24 %) wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.1 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 1.88 (s, 3 H, CH₃), 6.58 (m, 2 H, H_{5,8}), 6.99 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.33 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.54 (m, 6 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 25.7 (s, CH₃), 76.0 (s, CB₁₀H₁₀CMe), 111.5 (s, C_{5,8}), 121.3 (s, C_{6,7}), 128.4 (s, C_{para}), 129.7 (s, C_{ortho}, C_{meta}), 138.2 (s, C_{4,9}), 139.5 (s, C_{ipso}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -9.6 (s), -8.3 (s), -5.9 (s), 0.9 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.5 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 426.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₁H₂₇B₁₁N₂ [426.37]

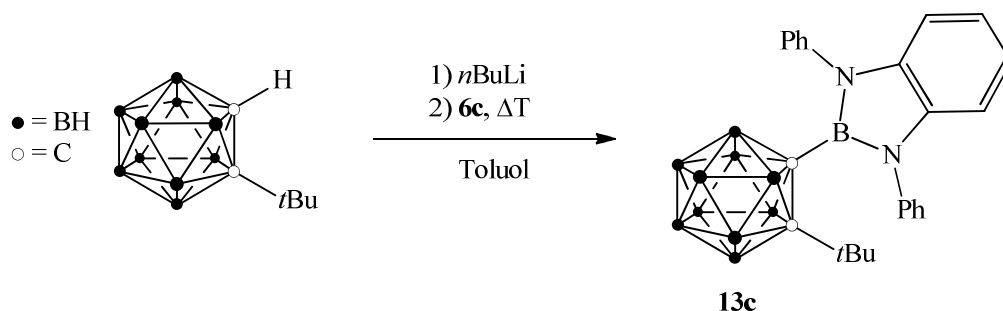
Ber.: C 59.16 %, H 6.38 %, N 6.57 %

Gef.: C 59.16 %, H 6.42 %, N 6.47 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847433.

5. Experimenteller Teil

5.4.20 Synthese von 2-(1'-*tert*-Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**13c**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 0.66 mL, 1.06 mmol) wurde zur Lösung von 1-*tert*-Butyl-*o*-carboran (0.20 g, 1.00 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die entstandene Suspension mit einer Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (0.35 g, 1.01 mmol) in Benzol (2.5 mL) versetzt und die Mischung 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und der Filtrückstand mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden bei 90 °C im Vakuum Verunreinigungen heraussublimiert. Der verbleibende Feststoff wurde in Chloroform (7 mL) aufgenommen, die Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Durch Kristallisation des Rückstands aus einem Gemisch aus *n*-Hexan (3 mL) und Dichlormethan (4 mL) wurde das Produkt **13c** (0.05 g, 0.11 mmol, 11 %) als schwach gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.0 - 3.1 (m, br, 10 H, BH), 1.16 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.48 (m, 2 H, H_{5,8}), 6.94 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.28 (m, 2 H, H_{ortho}), 7.46 (m, 2 H, H_{ortho}), 7.50 (m, 4 H, H_{meta} H_{para}), 7.56 (m, 2 H, H_{meta}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 33.7 (s, C(CH₃)₃), 38.6 (s, C(CH₃)₃), 95.7 (s, CB₁₀H₁₀C_{tert}Bu), 111.4 (s, C_{5,8}), 121.1 (s, C_{6,7}), 128.4 (s, C_{para}), 129.0 (s, C_{ortho}), 129.1 (s, C_{meta}), 129.7 (s, C_{meta}), 130.7 (s, C_{ortho}), 138.3 (s, C_{4,9}), 139.5 (s, C_{ipso}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.3 (s), -9.9 (s), -7.3 (s), -3.5 (s), 0.3 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.4 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 468.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₄H₃₃B₁₁N₂ [468.45]

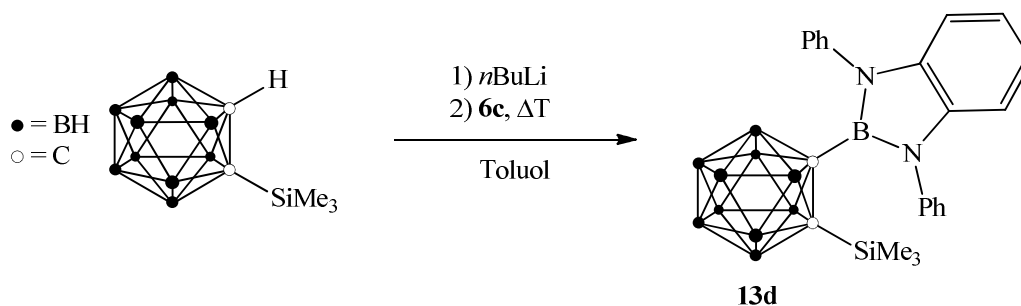
Ber.: C 61.53 %, H 7.10 %, N 5.98 %

Gef.: C 61.16 %, H 7.11 %, N 5.92 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka15 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.21 Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (13d)



Eine Lösung von 1-Trimethylsilyl-*o*-carboran (0.31 g, 1.43 mmol) in Toluol (10 mL) wurde mit einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 0.98 mL, 1.57 mmol) versetzt. Nach 23 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (0.57 g, 1.62 mmol) in Benzol (3.5 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit heißem Toluol (2×10 mL) extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und aus dem Rückstand Verunreinigungen bei 120 °C im Vakuum heraussublimiert. Der verbleibende Feststoff wurde aus einem Gemisch aus Dichlormethan (6 mL) und *n*-Hexan (3 mL) umkristallisiert und mit *n*-Hexan (3×1 mL) gewaschen, wobei man das Produkt **13d** (0.27 g, 0.56 mmol, 39 %) als farblosen Feststoff erhielt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 0.11 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.0 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 6.54 (m, 2 H, H_{5,8}), 6.97 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H_{ortho}), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H_{ortho}), 7.54 (m, 6 H, H_{meta}, H_{para}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = 0.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 75.2 (s, $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\underline{\text{C}}\text{SiMe}_3$), 111.5 (s, C_{5,8}), 121.3 (s, C_{6,7}), 128.4 (s, C_{para}), 129.0 (s, C_{ortho}), 129.1 (s, C_{meta}), 129.7 (s, C_{meta}), 130.6 (s, C_{ortho}), 137.9 (s, C_{4,9}), 139.5 (s, C_{ipso}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ [ppm] = -12.1 (s), -9.6 (s), -5.3 (s), 0.9 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.6 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): $m/z = 484.4$ (M^+ , 100 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{B}_{11}\text{SiN}_2$ [484.53]

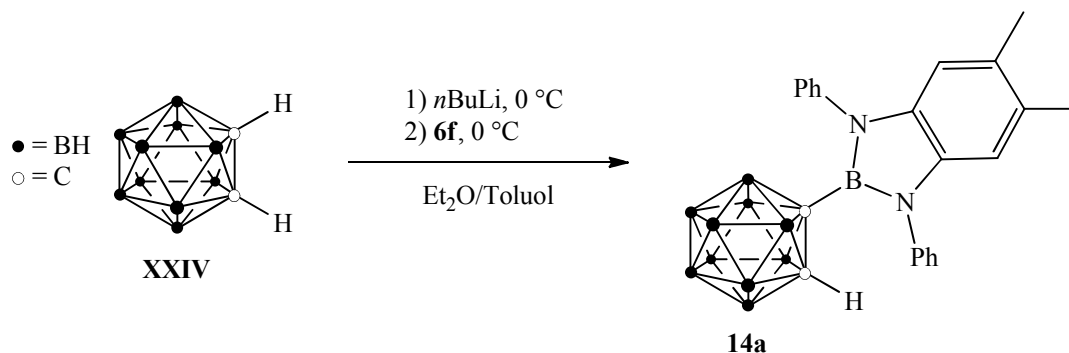
Ber.: C 57.01 %, H 6.86 %, N 5.78 %

Gef.: C 56.23 %, H 6.85 %, N 5.64 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka27 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.22 Synthese von 2-(1'-Hydro-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**14a**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 4.00 mL, 6.40 mmol) wurde unter Eiskühlung zur Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.87 g, 6.03 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. Nach 1.5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde bei 0 °C eine Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6f**) (2.28 g, 6.05 mmol) in Toluol (11 mL) hinzugegetropft. Das Lösungsmittel wurde nach 19 Stunden Rühren bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand mit heißem Toluol (5 × 10 mL) extrahiert. Man engte die vereinigten Extrakte im Vakuum zur Trockne ein und kristallisierte den verbleibenden Feststoff aus Dichlormethan (27 mL) um. Nach dem Waschen der Kristalle mit *n*-Hexan (8 mL) wurde das Produkt **14a** (1.87 g, 4.25 mmol, 70 %) als farbloser Feststoff gewonnen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.9 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 2.15 (s, 6 H, CCH₃), 2.99 (s, br, 1 H, B₁₀H₁₀C₂H), 6.30 (s, 2 H, H_{5,8}), 7.30 (m, 4 H, H_{ortho}), 7.51 (m, 6 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 19.9 (s, CCH₃), 58.3 (s, CB₁₀H₁₀CH), 111.8 (s, C_{5,8}), 128.6 (s, C_{para}), 129.5 (s, C_{ortho}), 129.6 (s, C_{6,7}), 129.9 (s, C_{meta}), 136.1 (s, C_{4,9}), 139.0 (s, C_{ipso}), C_{2'}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.8 (s), -11.0 (s), -7.9 (s), -2.2 (s), 0.2 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.2 (s, exopolyedrisches Bor-Atome).

MS (EI): *m/z* = 440.4 (M⁺, 100 %), 425.3 (M⁺-Me, 10 %).

Elementaranalyse: C₂₂H₂₉B₁₁N₂ [440.40]

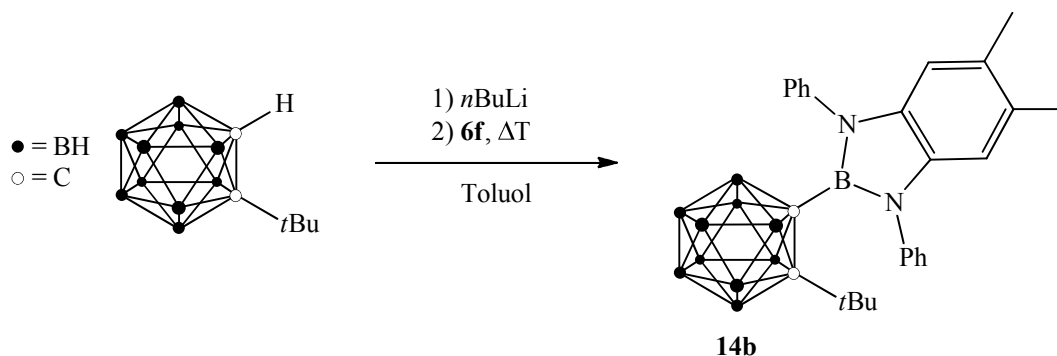
Ber.: C 60.00 %, H 6.64 %, N 6.36 %

Gef.: C 59.77 %, H 6.63 %, N 6.33 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka18 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.23 Synthese von 2-(1'-*tert*-Butyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**14b**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 1.05 mL, 1.68 mmol) wurde zur Lösung von 1-*tert*-Butyl-*o*-carboran (0.30 g, 1.50 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Nach 25 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die entstandene Suspension mit 2-Brom-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6f**) (0.64 g, 1.70 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 17 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit heißem Toluol (2×10 mL) extrahiert und die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Weitere Aufreinigung erfolgte durch zweifaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol (6 bzw. 3 mL) und anschließendes Waschen mit Toluol (1 mL). Das Produkt **14b** (0.22 g, 0.44 mmol, 30 %) wurde als schwach gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1.15 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.2 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 2.14 (s, 6 H, CCH_3), 6.25 (s, 2 H, $\text{H}_{5,8}$), 7.28 (m, 2 H, H_{ortho}), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.50 (m, 4 H, H_{meta} , H_{para}), 7.56 (m, 2 H, H_{meta}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 18.9 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.6 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 37.6 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 94.6 (s, $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\underline{\text{C}}\text{tBu}$), 111.2 (s, $\text{C}_{5,8}$), 127.2 (s, C_{meta}), 128.1 (s, C_{ortho}), 128.1 (s, C_{meta}), 128.6 (s, C_{ortho}), 128.7 (s, $\text{C}_{6,7}$), 129.7 (s, C_{para}), 135.5 (s, $\text{C}_{4,9}$), 138.7 (s, C_{ipso}), $\text{C}2'$ -Signal nicht detektierbar.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -12.1 (s), -9.9 (s), -7.5 (s), -3.6 (s), 0.1 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.5 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): $m/z = 496.4$ (M^+ , 100 %).

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{B}_{11}\text{N}_2$ [496.51]

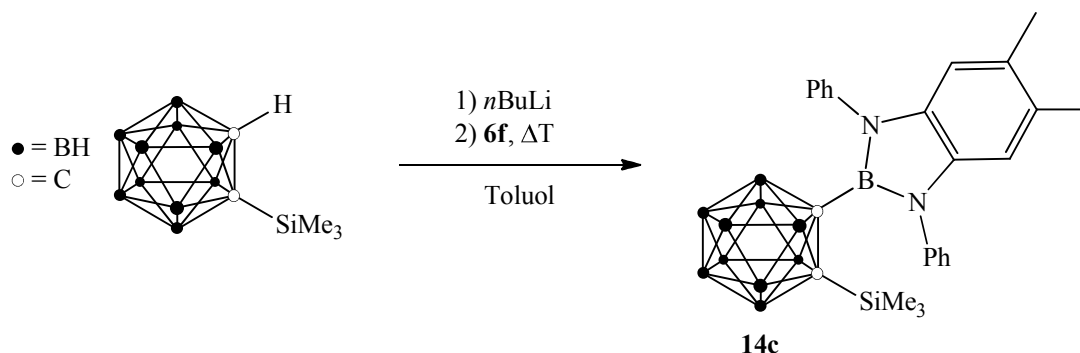
Ber.: C 62.90 %, H 7.51 %, N 5.64 %

Gef.: C 63.03 %, H 7.57 %, N 5.48 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka23 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.24 Synthese von 2-(1'-Trimethylsilyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (14c)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 0.98 mL, 1.57 mmol) wurde zur Lösung von 1-Trimethylsilyl-*o*-carboran (0.31 g, 1.43 mmol) in Toluol (10 mL) gegeben. Nach 23 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde 2-Brom-1,3-diphenyl-6,7-dimethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6f**) (0.60 g, 1.59 mmol) zu der entstandenen Suspension hinzugefügt. Das Gemisch wurde 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit heißem Toluol (2 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde zweimal aus Toluol (5 bzw. 3 mL) umkristallisiert und die Kristalle mit Toluol (1 mL) gewaschen. Das Produkt **14c** (0.50 g, 0.98 mmol, 68 %) fiel als farbloser Feststoff an.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.09 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.0 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 2.14 (s, 6 H, CCH₃), 6.28 (s, 2 H, H_{5,8}), 7.29 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.39 (d, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H_{ortho}) 7.52 (m, 6 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 0.2 (s, Si(CH₃)₃), 19.9 (s, CCH₃), 60.6 (s, C2'), 75.1 (s, CB₁₀H₁₀C_{SiMe₃}), 112.3 (s, C_{5,8}), 128.2 (s, C_{para}), 129.0 (s, C_{ortho}), 129.1 (s, C_{meta}), 129.7 (s, C_{meta}), 129.7 (s, C_{6,7}), 130.7 (s, C_{ortho}), 136.1 (s, C_{4,9}), 139.8 (s, C_{ipso}).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.1 (s), -9.6 (s), -5.4 (s), -5.0 (s), 0.9 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.3 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): *m/z* = 512.4 (M⁺, 100 %), 497.4 (M⁺-Me, 7 %).

Elementaranalyse: C₂₅H₃₇B₁₁SiN₂ [512.58]

Ber.: C 58.58 %, H 7.28 %, N 5.47 %

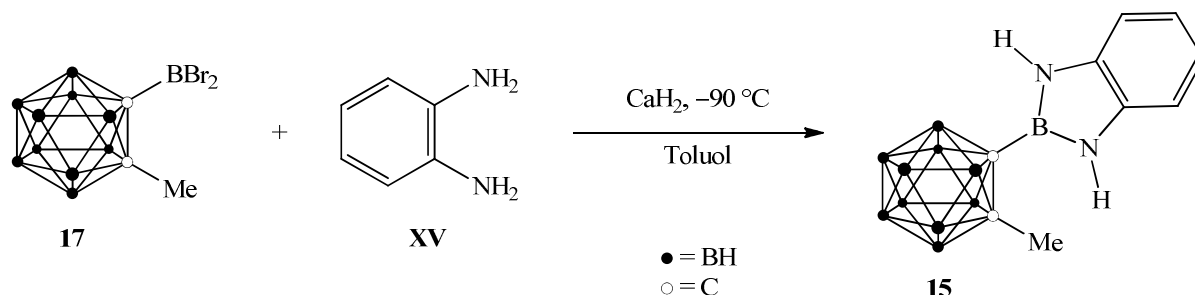
Gef.: C 58.75 %, H 7.33 %, N 5.34 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka25 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

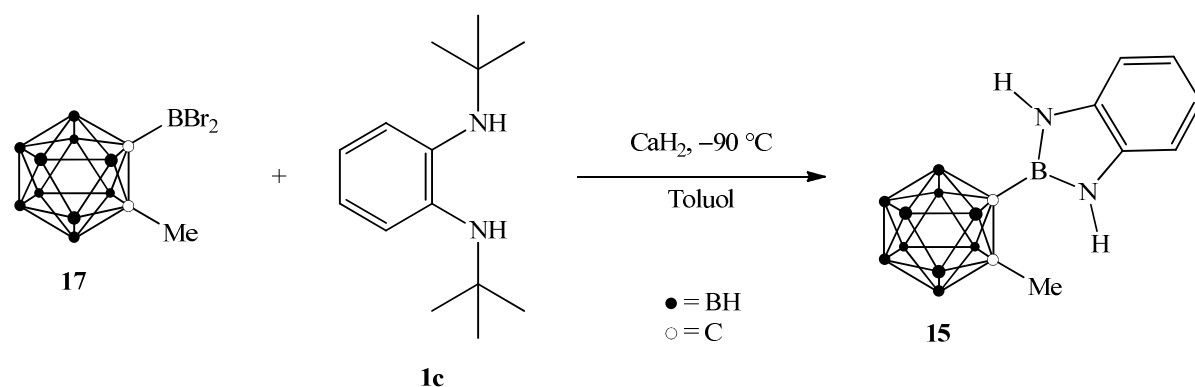
5.4.25 Synthese von 2-(1'-Methyl-1',2'-dicarbadodecaboran-2'-yl)-1,3,2-benzodiazaborol (15)

Syntheseweg A



Zu einer Lösung von 1-Dibromboryl-2-methyl-*o*-carboran (**17**) in Toluol (140 mL), die nach der in Abschnitt 5.4.26 beschriebenen Vorschrift aus 1-Methyl-*o*-carboran (2.01 g, 12.70 mmol), einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 8.40 mL, 13.44 mmol) und Bortribromid (1.20 mL, 3.17 g, 12.66 mmol) hergestellt wurde, wurde Calciumhydrid (2.14 g, 50.84 mmol) und anschließend, bei -90 °C , *o*-Phenylendiamin (**XV**) (1.37 g, 12.67 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Nach 22 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der Filtrückstand mit Toluol (20 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (24 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat entstand bei -30 °C ein Feststoff, der mit *n*-Hexan (3 mL) gewaschen wurde, wobei das Produkt **15** (1.59 g, 5.80 mmol, 46 %) in Form von farblosen Kristallen erhalten wurde.

Syntheseweg B



Eine Lösung von 1-Dibromboryl-2-methyl-*o*-carboran (**17**) in Toluol (70 mL), die nach der in Abschnitt 5.4.26 beschriebenen Vorschrift aus 1-Methyl-*o*-carboran (1.01 g, 6.38 mmol), einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 4.20 mL, 6.72 mmol) und Bortribromid (0.60 mL, 1.59 g, 6.33 mmol) hergestellt wurde, wurde mit Calciumhydrid (1.09 g, 25.89 mmol) und anschließend, bei -90 °C , mit *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylenediamin (**1c**)

5. Experimenteller Teil

(1.40 g, 6.35 mmol) versetzt. Nach 23 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der Filtrerrückstand mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat entstand bei – 30 °C ein Feststoff, der mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen wurde, wobei man das Produkt **15** (0.43 g, 1.57 mmol, 25 %) in Form von farblosen Kristallen erhielt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.6 - 3.1 (m, br, 10 H, BH), 1.94 (s, 3 H, CH₃), 6.79 (s, br, 2 H, NH), 7.04 (m, 2 H, H_{6,7}), 7.13 (m, 2 H, H_{5,8}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 25.7 (s, CH₃), 75.2 (s, CB₁₀H₁₀CMe), 112.2 (s, C_{5,8}), 121.0 (s, C_{6,7}), 134.9 (s, C_{4,9}).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = –9.9 (s), –8.9 (s), –8.1 (s), –5.0 (s), –0.2 (s) (Cluster-Bor-Atome), 25.2 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 274.3 (M⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₉H₁₉B₁₁N₂ [274.18]

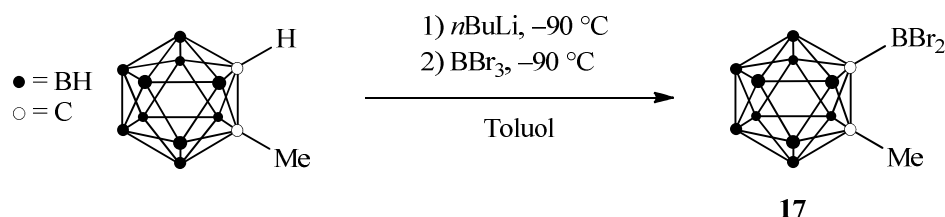
Ber.: C 39.43 %, H 6.98 %, N 10.22 %

Gef.: C 38.71 %, H 6.97 %, N 9.79 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka12 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.26 Synthese von 1-Dibromboryl-2-methyl-1,2-dicarbadoecaboran (**17**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 4.10 mL, 6.56 mmol) wurde bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von 1-Methyl-*o*-carboran (0.99 g 6.26 mmol) in Toluol (60 mL) vereinigt. Nach 21 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde erneut auf $-90\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Bortribromid (0.59 mL, 1.56 g, 6.22 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und der Filtrerrückstand mit Toluol (10 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate konnten ohne weitere Aufarbeitung für nachfolgende Reaktionen verwendet werden (s. Abschnitt 5.4.25).

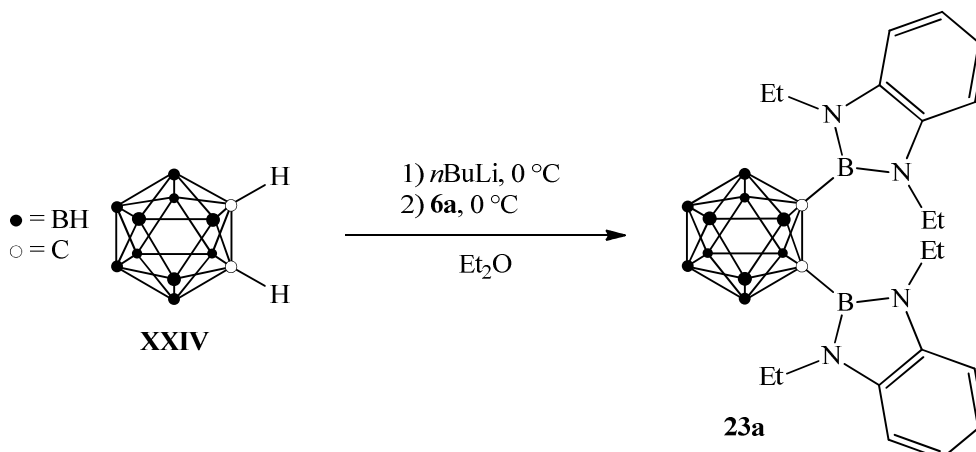
Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum gefolgt von Kurzweg-Destillation ($6 \cdot 10^{-2}$ mbar, $T_{\text{Bad}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$). Das Produkt **17** (1.36 g, 4.15 mmol, 67 %) wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.38 (s, 3 H, CH_3), 1.5 - 3.9 (m, br, 10 H, BH).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = -9.4 (s), -8.1 (s), -7.3 (s), -4.9 (s), 2.5 (s) (Cluster-Bor-Atome), 56.8 (s, exopolyedrisches Bor-Atom).

5. Experimenteller Teil

5.4.27 Synthese von 1,2-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,2-dicarbadoecaboran (**23a**)



Die Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.26 g, 1.80 mmol) in Diethylether (8.5 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 2.40 mL, 3.84 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Eiskühlung die Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (0.92 g, 3.64 mmol) in *n*-Hexan (13 mL) getropft. Nach 19 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (2 × 3 mL) gewaschen, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und die resultierende Lösung erneut filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand einer Kurzweg-Destillation (5 · 10⁻³ mbar, Gasbrennerflamme) unterworfen, anschließend aus einem 1:1-Gemisch (24 mL) aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen. Das Produkt **23a** (0.43 g, 0.75 mmol, 42 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 0.92 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 2.0 - 4.0 (m, br, 10 H, BH), 3.57 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 8 H, CH₂), 6.64 (m, 4 H, H5',8'), 6.92 (m, 4 H, H6',7').

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 15.3 (s, CH₃), 37.8 (s, CH₂), 110.3 (s, C5,8), 120.7 (s, C6,7), 136.2 (s, C4,9), C1,2-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -8.4 (s, mit Schulter bei -8.9 ppm), -5.2 (s), 2.5 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.9 (exopolyedrische Bor-Atome).

MS (EI): *m/z* = 488.3 (M⁺, 100 %), 472.3 (M⁺-Me, 9 %), 459.3 (M⁺-Et, 14 %), 244.2 (M²⁺, 6 %).

Elementaranalyse: C₂₂H₃₈B₁₂N₄ · CH₂Cl₂ [573.23]

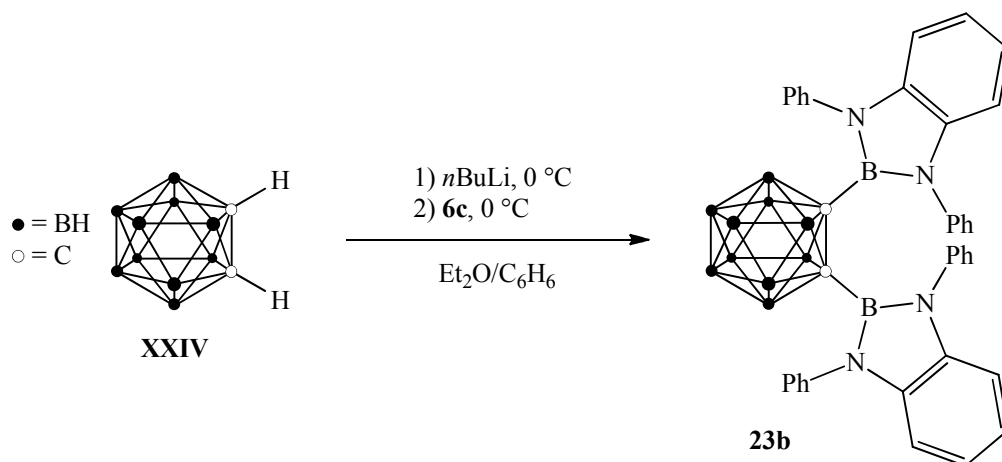
Ber.: C 48.19 %, H 7.03 %, N 9.77 %

Gef.: C 48.16 %, H 6.97 %, N 9.80 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847434.

5. Experimenteller Teil

5.4.28 Synthese von 1,2-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,2-dicarbadoecaboran (23b)



Zur Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.31 g, 2.15 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde unter Eiskühlung eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 2.82 mL, 4.51 mmol) getropft und die Mischung 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde bei 0 °C tropfenweise mit der Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (1.50 g, 4.30 mmol) in Benzol (11 mL) versetzt. Nach 65 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (2 × 3 mL) gewaschen, im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und schließlich durch Kurzweg-Destillation (5·10⁻³ mbar, Gasbrennerflamme) gefolgt von Kristallisation aus Dichlormethan (25 mL) gereinigt. Um das Lösungsmittel vollständig aus den Kristallen zu entfernen, wurden diese unter Vakuum mit einem Heißluftgebläse erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Das Produkt **23b** (0.46 g, 0.68 mmol, 31 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.0 - 3.5 (m, br, 10 H, BH), 5.90 (s, br, 4 H, H_{ortho}), 6.34 (m, 4 H, H5',8'), 6.95 (m, 4 H, H6',7'), 6.98 (s, br, 4 H, H_{meta}), 7.20 (s, br, 4 H, H_{ortho}), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H, H_{para}), 7.50 (s, br, 4 H, H_{meta}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 111.4 (s, C5',8'), 121.1 (s, C6',7'), 127.8 (s, C_{para}), 128.8 (s, br, C_{ortho}), 129.1 (s, br, C_{meta}), 129.5 (s, br, C_{meta}), 130.1 (s, br, C_{ortho}), 138.0 (s, C-4',9'), 140.0 (s, C_{ipso}), C1,2-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -9.6 (s), -6.2 (s), 1.0 (s) (Cluster-Bor-Atome), 22.9 (s, exopolyedrische Boratome).

MS (EI): m/z = 680.8 (M⁺, 100 %), 411.0 (M⁺-B(NPh)₂C₆H₄, 7 %), 339.9 (M²⁺, 26 %), 269.8 (B(NPh)₂C₆H₄⁺, 10 %).

5. Experimenteller Teil

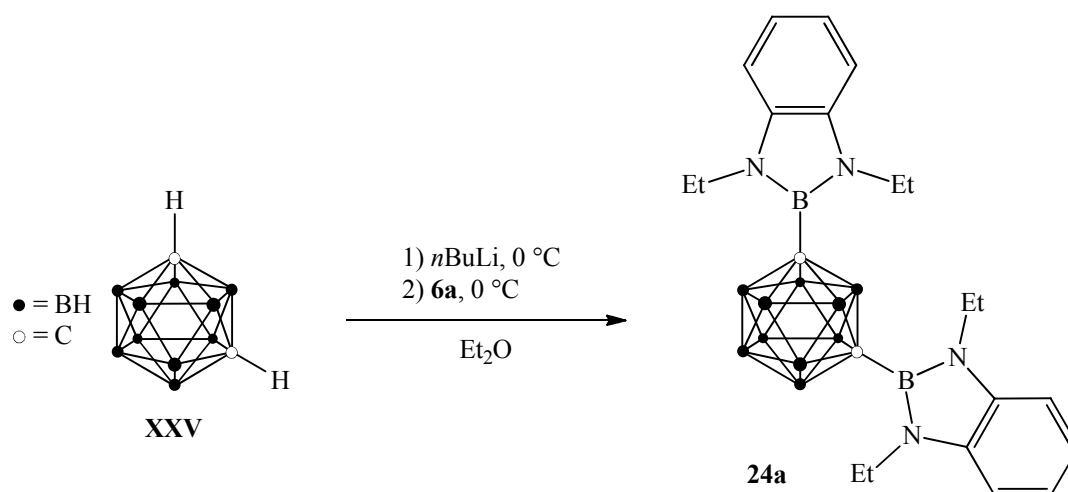
Elementaranalyse: C₃₈H₃₈B₁₂N₄ [680.47]

Ber.: C 67.07 %, H 5.63 %, N 8.23 %

Gef.: C 67.18 %, H 5.57 %, N 8.23 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847435.

5.4.29 Synthese von 1,7-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,7-dicarbadoecaboran (24a)



Zur Lösung von *m*-Carboran (**XXV**) (0.21 g, 1.46 mmol) in Diethylether (8.0 mL) wurde bei 0 °C eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 1.90 mL, 3.04 mmol) getropft. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde unter Eiskühlung die Lösung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (0.74 g, 2.93 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung wurde 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (12 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und schließlich durch Kurzweg-Destillation (5·10⁻³ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch aus Dichlormethan (12 mL) und *n*-Hexan (10 mL) umkristallisiert und mit *n*-Hexan (2 mL) gewaschen, wobei man das Produkt **24a** (0.25 g, 0.51 mmol, 35 %) in Form eines farblosen Feststoffs gewann.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.34 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.8 - 3.7 (m, br, 10 H, BH), 4.00 (q, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 8 H, CH₂), 7.07 (m, 8 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 16.0 (s, CH₃), 37.9 (s, CH₂), 109.6 (s, C5',8'), 119.9 (s, C6',7'), 136.5 (s, C4',9'), C1,7-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.5 (s), -9.3 (s), -8.0 (s), -1.2 (s) (Cluster-Bor-Atome), 24.0 (exopolyedrische Bor-Atome).

MS (EI): m/z = 488.4 (M⁺, 100 %), 471.3 (M⁺-Me, 12 %), 244.2 (M²⁺, 6 %).

5. Experimenteller Teil

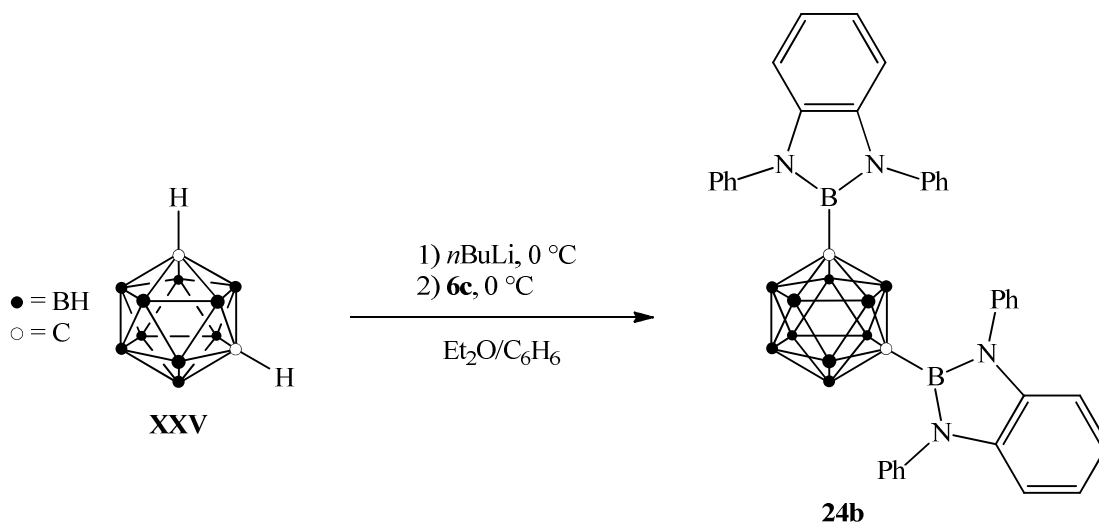
Elementaranalyse: C₂₂H₃₈B₁₂N₄ [488.30]

Ber.: C 54.11 %, H 7.84 %, N 11.47 %

Gef.: C 53.94 %, H 7.87 %, N 11.39 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847436.

5.4.30 Synthese von 1,7-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,7-dicarbadoecaboran (**24b**)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 3.00 mL, 4.80 mmol) wurde unter Eiskühlung zur Lösung von *m*-Carboran (**XXV**) (0.33 g, 2.29 mmol) in Diethylether (10 mL) getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (1.59 g, 4.57 mmol) in Benzol (10 mL) versetzt. Nach 23 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (2 × 3 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und durch Kurzweg-Destillation (5·10⁻³ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Kristallisation aus einem Gemisch aus Dichlormethan (120 mL) und *n*-Hexan (24 mL) und anschließendes Waschen mit *n*-Hexan (3 mL) lieferte das Produkt **24b** (0.19 g, 0.28 mmol, 12 %) in Form eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.1 - 2.6 (m, br, 10 H, BH), 6.42 (m, 4 H, H^{5',8'}), 6.89 (m, 4 H, H^{6',7'}), 7.16 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 8 H, H_{ortho}), 7.46 (m, 12 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 110.8 (s, C^{5',8'}), 120.6 (s, C^{6',7'}), 127.9 (s, C_{para}), 129.3 (s, C_{meta}), 130.0 (s, C_{ortho}), 138.3 (s, C^{4',9'}), 139.9 (s, C_{ipso}), C_{1,7}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.8 (s), -9.9 (s), -8.8 (s), -1.8 (s) (Cluster-Bor-Atome), 23.8 (s, exopolyedrische Bor-Atome).

MS (EI): m/z = 680.4 (M⁺, 15 %), 340.2 (M²⁺, 5 %).

5. Experimenteller Teil

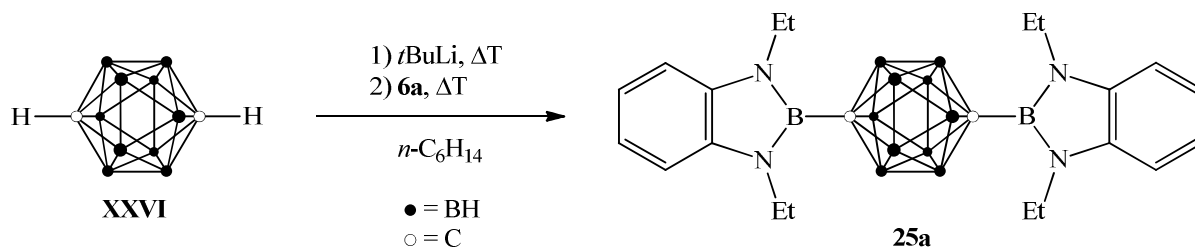
Elementaranalyse: C₃₈H₃₈B₁₂H₄ [680.47]

Ber.: C 67.07 %, H 5.63 %, N 8.23 %

Gef.: C 66.17 %, H 5.46 %, N 8.20 %

Röntgenstrukturanalyse: CCDC 847437.

5.4.31 Synthese von 1,12-Bis-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,12-dicarbadoecaboran (**25a**)



Eine *tert*-Butyllithium-Lösung (1.7 M in *n*-Hexan, 1.55 mL, 2.64 mmol) wurde zur Lösung von *p*-Carboran (**XXVI**) (0.17 g, 1.18 mmol) in *n*-Hexan (6 mL) gegeben und das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die so erhaltene Suspension wurde mit 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6a**) (0.66 g, 2.61 mmol) versetzt und weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch mit *n*-Hexan (5 mL) verdünnt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und durch Kurzweg-Destillation ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Kristallisation aus einem Gemisch aus Dichlormethan (36 mL) und *n*-Hexan (12 mL) gefolgt von Waschen mit *n*-Hexan (1 mL) ergab das Produkt **25a** (0.09 g, 0.18 mmol, 16 %) in Form eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 12 H, CH₃), 2.0 - 3.5 (m, br, 10 H, BH), 3.91 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 8 H, CH₂), 7.03 (m, 8 H, C₆H₄).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 15.9 (s, CH₃), 37.7 (s, CH₂), 109.4 (s, C5',8'), 119.7 (s, C6',7'), 136.5 (s, C4',9'), C1,12-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -10.9 (s, Cluster-Bor-Atome), 23.7 (s, exopolyedrische Bor-Atome).

MS (EI): $m/z = 488.4$ (M⁺, 100 %), 244.2 (M²⁺, 6 %).

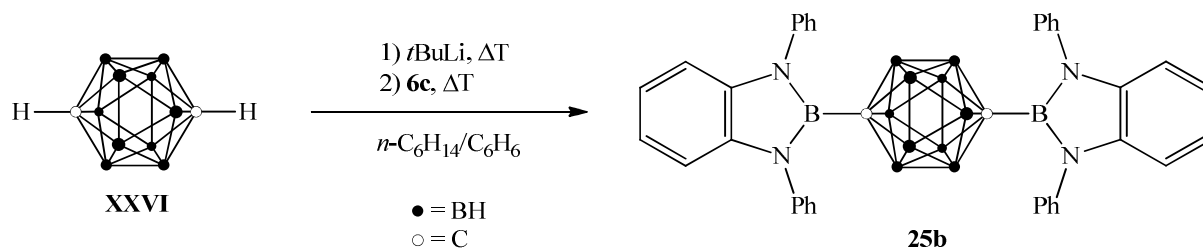
Elementaranalyse: C₂₂H₃₈B₁₂N₄ [488.30]

Ber.: C 54.11 %, H 7.84 %, N 11.47 %

Gef.: C 53.69 %, H 7.81 %, N 11.47 %

5. Experimenteller Teil

5.4.32 Synthese von 1,12-Bis-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-1,12-dicarbadoecaboran (25b)



Man versetzte die Lösung von *p*-Carboran (**XXVI**) (0.31 g, 2.15 mmol) in *n*-Hexan (12 mL) mit einer *tert*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 2.95 mL, 4.72 mmol) und erhitze den Ansatz 2 Stunden unter Rückfluss. Die erhaltene Suspension wurde mit einer Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**6c**) (1.65 g, 4.74 mmol) in Benzol (10 mL) vereinigt. Das Gemisch wurde weitere 3 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan (25 mL) gewaschen, im Vakuum getrocknet und durch Kurzweg-Destillation ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar, Gasbrennerflamme) gereinigt. Das Kondensat wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und die Lösung filtriert. Im Filtrat entstand bei -20 °C ein Feststoff, der mit *n*-Hexan (1 mL) gewaschen wurde. Das Produkt **25b** (0.13 g, 0.17 mmol, 8 %) wurde als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.2 - 2.5 (m, br, 10 H, BH), 6.35 (m, 4 H, H^{5'},8'), 6.83 (m, 4 H, H^{6'},7'), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 8 H, H_{ortho}), 7.42 (m, 12 H, H_{meta}, H_{para}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 110.7 (s, C^{5'},8'), 120.4 (s, C^{6'},7'), 127.7 (s, C_{para}), 129.2 (s, C_{meta}), 129.9 (s, C_{ortho}), 138.3 (s, C^{4'},9'), 140.0 (s, C_{ipso}), C_{1,12}-Signal nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -11.7 (s, Cluster-Bor-Atome), 23.7 (s, exopolyedrische Bor-Atome).

MS (EI): *m/z* = 680.4 (M⁺, 100 %), 340.2 (M²⁺, 29 %).

Elementaranalyse: C₃₈H₃₈B₁₂N₄ · CH₂Cl₂ [765.40]

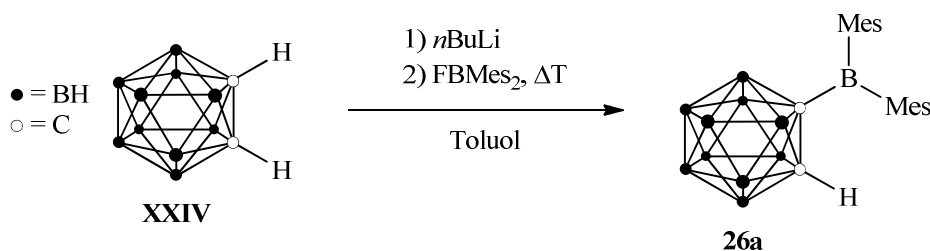
Ber.: C 61.20 %, H 5.27 %, N 7.32 %

Gef.: C 60.95 %, H 5.32 %, N 7.32 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka14 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.33 Synthese von 1-Dimesitylboryl-1,2-dicarbadodecaboran (26a)



Eine *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 2.37 mL, 3.79 mmol) wurde bei 0 °C zur Lösung von *o*-Carboran (**XXIV**) (0.52 g, 3.61 mmol) in Toluol (35 mL) gegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von Fluordimesitylboran (0.96 g, 3.58 mmol) in Toluol (6 mL) der entstandenen Suspension hinzugefügt. Das Gemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit Wasser (2 × 10 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (10 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Toluol (10 mL) extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und danach im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch aus *n*-Hexan (30 mL) und Dichlormethan (2 mL) umkristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (3 × 2 mL) gewaschen. Das Produkt **26a** (0.85 g, 2.17 mmol, 61 %) wurde in Form von farblosen Kristallen erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.4 - 3.2 (m, br, 10 H, BH), 2.24 (s, 6 H, *para*-CH₃), 2.40 (s, 12 H, *ortho*-CH₃), 3.85 (s, br, 1 H, B₁₀H₁₀C₂H), 6.80 (s, 4 H, CH_{Mes}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 21.0 (s, *para*-CH₃), 25.9 (s, *ortho*-CH₃), 61.6 (s, CB₁₀H₁₀CH), 75.4 (s, CB₁₀H₁₀CBMes₂), 129.7 (s, CH_{Mes}), 138.4 (s, C_{ipso}), 139.4 (s, C_{ortho}), 139.8 (s, C_{para}).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -12.9 (s), -9.1 (s), -6.9 (s), -2.3 (s), 1.9 (s) (Cluster-Bor-Atome), 79.2 (s, br, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 392.4 (M⁺, 3 %), 272.3 (M⁺-HMe_s, 51 %), 249.2 (BMes₂⁺, 46 %), 120.1 (Me_s⁺, 100 %).

Elementaranalyse: C₂₀H₃₃B₁₁ [392.40]

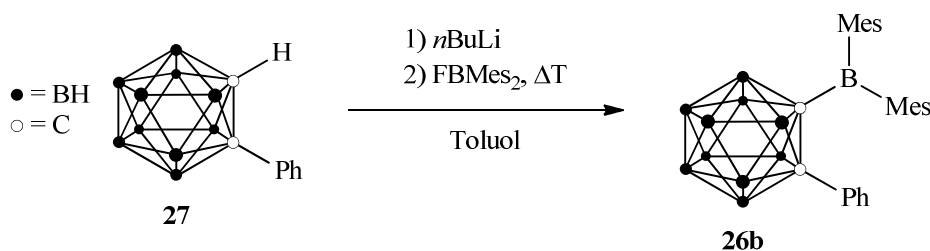
Ber.: C 61.22 %, H 8.48 %, N 0.00 %

Gef.: C 60.42 %, H 8.51 %, N 0.00 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka13 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.34 Synthese von 1-Dimesitylboryl-2-phenyl-1,2-dicarbadodecaboran (26b)



Die Lösung von 1-Phenyl-*o*-carboran (**27**) (0.97 g, 4.40 mL) in Toluol (40 mL) wurde mit einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan, 3.10 mL, 4.96 mmol) versetzt und nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Fluordimesitylboran (1.30 g, 4.85 mmol) in Toluol (12 mL) vereinigt. Das Gemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit Wasser (2 × 15 mL) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden Verunreinigungen bei 80 °C im Vakuum heraussublimiert. Der verbleibende Feststoff wurde aus einem Gemisch aus *n*-Hexan (80 mL) und Dichlormethan (5 mL) umkristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (2 × 2 mL) gewaschen. Das Produkt **26b** (0.97 g, 2.07 mmol, 51 %) wurde in Form farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 1.5 - 4.2 (m, br, 10 H, BH), 2.16 (s, 6 H, *para*-CH₃), 2.26 (s, 12 H, *ortho*-CH₃), 6.56 (s, 4 H, CH_{Mes}), 6.87 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H_{meta}), 7.13 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1 H, H_{para}), 7.18 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H_{ortho}).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 20.8 (s, *para*-CH₃), 26.8 (s, *ortho*-CH₃), 86.5 (s, CB₁₀H₁₀CPh), 87.3 (s, CB₁₀H₁₀CBMe₂), 127.7 (s, C_{meta}, Ph), 129.3 (s, C_{para}, Ph), 129.4 (s, CH_{Mes}), 130.4 (s, C_{ortho}, Ph), 131.7 (s, C_{ipso}, Ph), 138.8 (s, C_{ipso}, Mes), 139.1 (s, C_{para}, Mes), 139.4 (s, C_{ortho}, Mes).

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -10.0 (s), -8.0 (s), -2.8 (s), 3.6 (s) (Cluster-Bor-Atome), 80.7 (s, br, exopolyedrisches Bor-Atom).

MS (EI): m/z = 468.4 (M⁺, 4 %), 453.4 (M⁺-Me, 2 %), 348.3 (M⁺-HMe, 100 %), 332.3 (M⁺-Me-Mes, 13 %), 249.2 (BMe₂⁺, 85 %).

Elementaranalyse: C₂₆H₃₇B₁₁ [468.49]

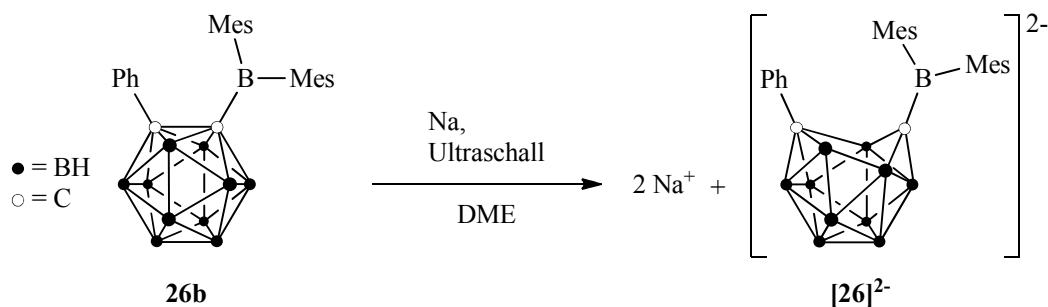
Ber.: C 66.66 %, H 7.96 %, N 0.00 %

Gef.: C 66.38 %, H 7.97 %, N 0.00 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka24 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.35 Reduktion von 1-Dimesitylboryl-2-phenyl-1,2-dicarbadoecaboran (**26b**)



Ein Stück Natrium (Überschuss) wurde zu 1-Dimesitylboryl-2-phenyl-1,2-dicarbadoecaboran (**26b**) (0.07 g; 0.14 mmol) in DME (0.5 mL) gegeben. Sofort trat an der Metalloberfläche eine dunkelrote Farbe auf. Das Gemisch wurde 1 Stunde mit Ultraschall behandelt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das dunkelrote feste Rohprodukt wurde in Acetontril-d₃ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen.

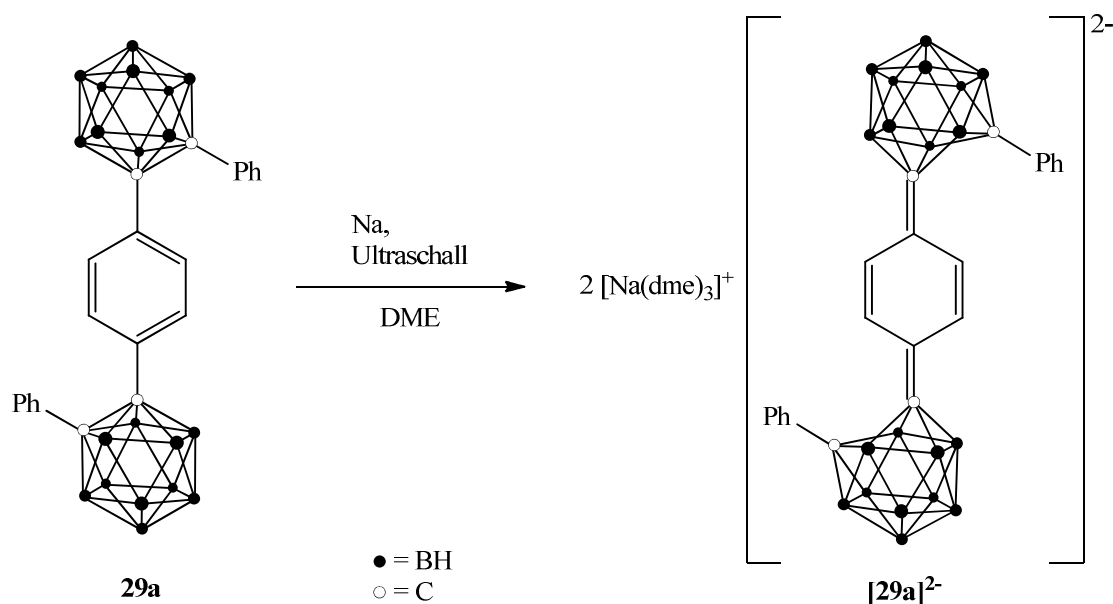
¹H-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = -0.4 - 3.0 (m, br, 10 H, BH), 2.15 (s, br, 6 H, *para*-CH₃), 2.32 (s, br, 12 H, *ortho*-CH₃), 6.52 (s, br, 4 H, CH_{Mes}), 6.78 (s, br, 1 H, H_{*para*}), 6.92 (s, br, 2 H, H_{Ph}), 7.43 (s, br, 2 H, H_{Ph}).

¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = 20.8 (s, br, *para*-CH₃), 25.2 (s, br, *ortho*-CH₃), 106.8 (s, br, C_{Ph}), 122.0 (s, br, C_{Ph}), 127.6 (s, br, C_{Mes}), 128.7 (s, br, C_{Ph}), 133.7 (s, br, C_{Mes}), 140.7 (s, br, C_{Mes}), 149.4 (s, br, C_{Mes}), 154.4 (s, br, C_{Ph}), C1,2-Signale nicht detektierbar.

¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN): δ [ppm] = -27.2 (s), -17.8 (s), -14.0 (s), -10.0 (s), -9.2 (s), 0.1 (s) (Cluster-Bor-Atome), 67.5 (s, br, exopolyedrisches Bor-Atom).

5. Experimenteller Teil

5.4.36 Reduktion von 1,4-Bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (**29a**)



Metallisches Natrium (98 mg, 4.26 mmol) wurde zu einer Lösung von 1,4-Bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (**29a**) (0.25 g, 0.49 mmol) in DME (32 mL) gegeben und der Ansatz 2.5 Stunden mit Ultraschall behandelt. Die tiefblaue Lösung wurde heiß filtriert und der Filtrerrückstand mit heißem DME (5 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus DME (5 mL) umkristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (2×1 mL) gewaschen. Das Produkt $[Na(dme)_3]_2[29a]^{2-}$ (0.28 g, 0.25 mmol, 52 %) fiel in Form dunkelgrüner Kristalle an.

1H -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 0.0 - 1.2 (m, br, 4 H, BH), 1.3 - 3.2 (m, br, 16 H, BH), 3.29 (s, 36 H, CH_3), 3.46 (s, 24 H, CH_2), 6.66 (s, br, 4 H, H_{meta}), 7.00 (s, br, 6 H, C_6H_4 , H_{para}), 7.29 (s, br, 4H, H_{ortho}).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = 58.9 (s, CH_3), 66.2 (s, $C2'$), 72.3 (s, CH_2), 97.7 (s, $C1'$), 124.9 (s, C_{meta}), 127.2 (s, C_{para}), 128.2 (s, C_{ortho}), 129.5 (s, $C_{2,3,5,6}$), 146.4 (s, $C_{1,4}$), 147.9 (s, $C_{ipso, Ph}$).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): δ [ppm] = -29.8 (s), -11.7 (s), -8.4 (s), -6.5 (s).

Elementaranalyse: $C_{46}H_{94}O_{12}B_{20}Na_2$ [1101.43]

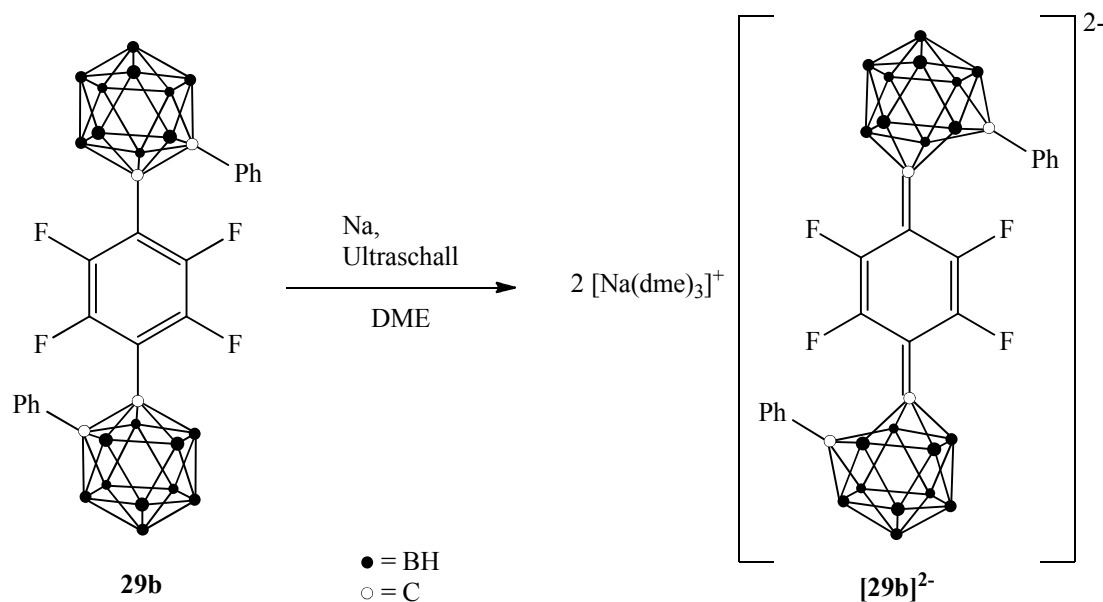
Ber.: C 50.16 %, H 8.60 %

Gef.: C 49.65 %, H 8.55 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka21 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.37 Reduktion von 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (**29b**)



Ein Stück Natrium (67 mg, 2.91 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-bis-(2'-phenyl-1',2'-dicarbadodecaboran-1'-yl)-benzol (**29b**) (0.22 g, 0.38 mmol) in DME (6 mL) gegeben, worauf sofort eine tiefblaue Farbe an der Natrium-Oberfläche auftrat. Der Ansatz wurde 2.5 Stunden mit Ultraschall behandelt und anschließend heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit heißem DME (2 × 5 mL) gewaschen und die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus DME (4 mL) umkristallisiert und die Kristalle mit *n*-Hexan (2 × 1 mL) gewaschen. Das Produkt $[\text{Na}(\text{dme})_3]_2[\mathbf{29b}]^{2-}$ (0.27 g, 0.23 mmol, 61 %) fiel in Form dunkelblauer Kristalle an.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 0.2 - 1.4 (m, br, 4 H, BH), 1.4 - 3.2 (m, br, 16 H, BH), 3.29 (s, 36 H, CH_3), 3.46 (s, 24 H, CH_2), 6.98 (m, 4 H, H_{meta}), 7.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2 H, H_{para}), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H, H_{ortho}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN): δ [ppm] = 58.9 (s, CH_3), 69.7 (s, $\text{C}2'$), 72.3 (s, CH_2), 100.2 (s, $\text{C}1'$), 122.2 (s, $\text{C}1,4$), 125.3 (s, C_{para}), 128.5 (s, C_{meta}), 129.2 (s, C_{ortho}), 142.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 237.0$ Hz, $\text{C}2,3,5,6$), 146.8 (s, $\text{C}_{\text{ipso, Ph}}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN): δ [ppm] = -27.1 (s), -11.2 (s), -9.9 (s), -7.4 (s), -4.7 (s).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN): δ [ppm] = -146.7 (s, 4 F).

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{O}_{12}\text{B}_{20}\text{F}_4\text{Na}_2$ [1173.39]

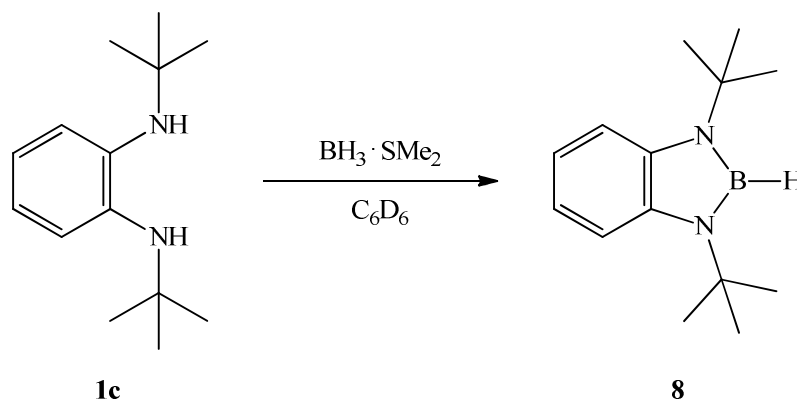
Ber.: C 47.09 %, H 7.73 %

Gef.: C 42.66 %, H 7.15 %

Röntgenstrukturanalyse: jaka20 (siehe Anhang).

5. Experimenteller Teil

5.4.38 Reaktion von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylendiamin (**1c**) mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex



Boran-Dimethylsulfid-Komplex (0.05 mL, 0.04 g, 0.53 mmol) wurde zu einer Lösung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylendiamin (**1c**) (0.02 g, 0.09 mmol) in Benzol- d_6 (0.7 mL) gegeben, worauf eine Gasentwicklung zu beobachten war. Das Gemisch wurde 20 Minuten mit Ultraschall behandelt.

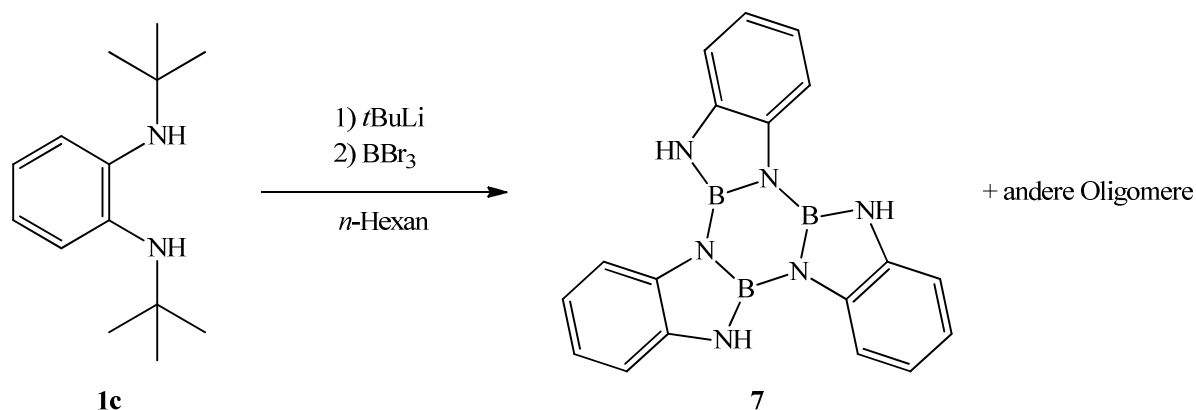
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1.45 (s, 18 H, CCH_3), 2.21 (q, $^1J_{\text{BH}} = 128.1$ Hz, BH), 7.04 (m, 2 H, C_6H_4), 7.35 (m, 2 H, C_6H_4).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 23.2 (s, BH).

$^{11}\text{B-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 23.2 (d, $^1J_{\text{BH}} = 150.3$ Hz, BH).

5. Experimenteller Teil

5.4.39 Umsetzung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylendiamin (**1c**) mit Bortribromid



Eine *tert*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Pentan, 5.75 mL, 9.20 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenyldiamin (**1c**) (0.96 g, 4.36 mmol) in *n*-Hexan (15 mL) getropft. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die entstandene Suspension unter Eiskühlung zu einer Lösung von Bortribromid (0.50 mL, 1.32 g, 5.28 mmol) in *n*-Hexan (15 mL) gegeben. Das Gemisch wurde 3.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit *n*-Hexan (5 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und aus dem Rückstand wurde durch Kurzweg-Destillation (0.1 mbar, Gasbrennerflamme) ein Produktgemisch in Form eines gelben Öls (0.27 g) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 1.47 (s, C(CH₃)₃), 5.68 (s, br, NH), 6.62 (m, C₆H₄), 6.93 (m, C₆H₄), 7.18 (m, C₆H₄).

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 20.9 (s), 24.2 (s).

MS (EI): *m/z* = 404.3 (C₂₂H₂₃B₃N₆, 8 %) 348.2 (C₁₈H₁₅B₃N₆, 48 %).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Zugang zu einer neuartigen Klasse von Donor-Akzeptor-Verbindungen, den *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen, wurde auf verschiedene Weise realisiert. Die Verbindungen **11**, **12a**, **13** und **14** wurden durch Umsetzung der 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole **6a-c,f** mit den entsprechenden *C*-Lithio-*o*-carboranen synthetisiert (Abb. 6.1).

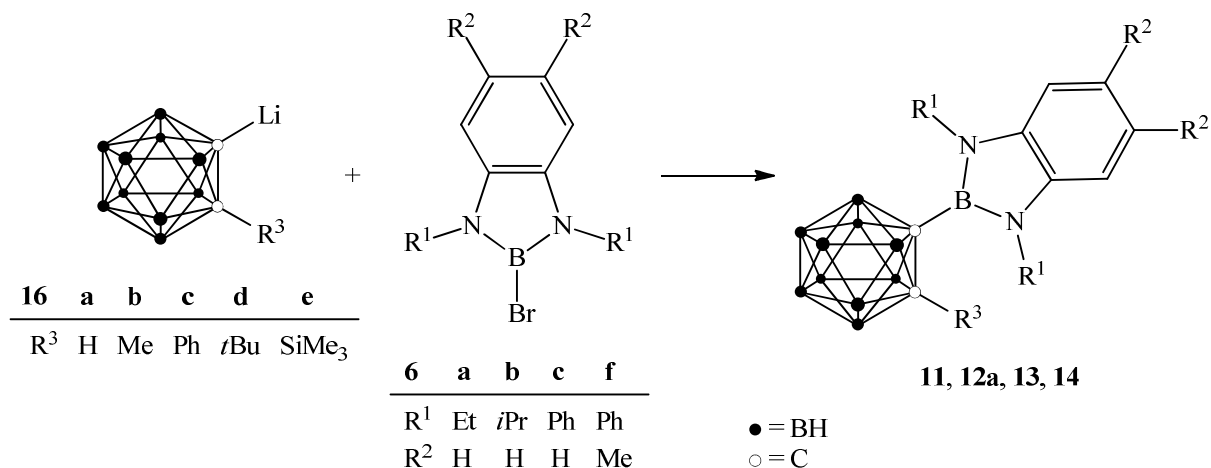


Abbildung 6.1: Synthese der *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane **11**, **12a**, **13** und **14**.

Verbindung **15** wurde durch Cyclokondensation von *o*-Phenylendiamin (**XV**) und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*o*-phenylendiamin (**1c**) mit *in situ* generiertem 1-Dibromboryl-2-methyl-*o*-carboran (**17**) erhalten (Abb. 6.2).

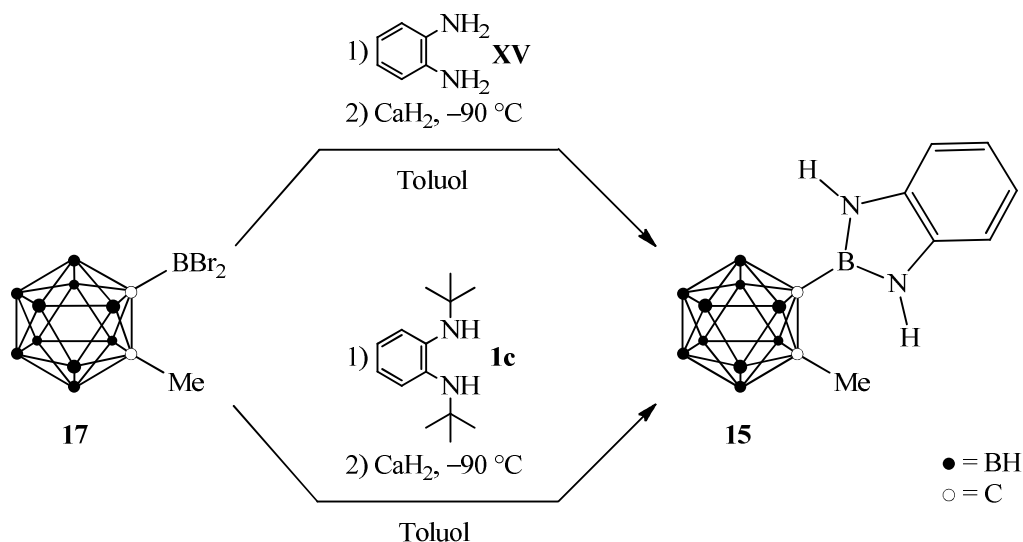


Abbildung 6.2: Synthesen des *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborans **15**.

Verbindung **12a** konnte durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Zugabe von Chlortrimethylsilan weiter zu **12b** derivatisiert werden (Abb. 6.3).

6. Zusammenfassung und Ausblick

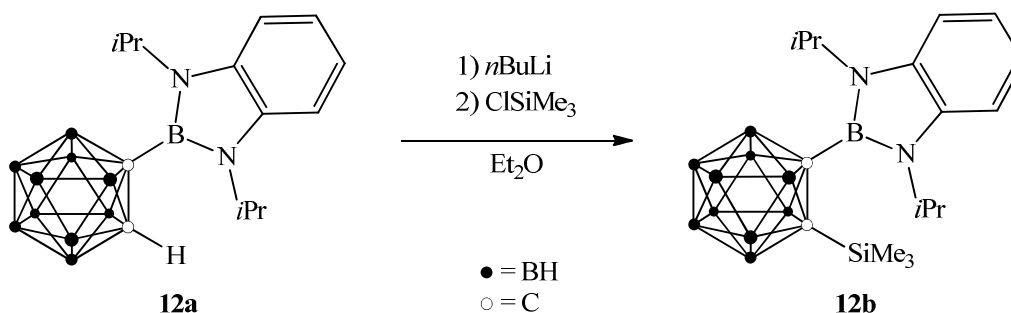


Abbildung 6.3: Synthese des *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborans **12b**.

Die *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane wurden in Ausbeuten von 11 % - 82 % in analysenreiner Form isoliert und vollständig charakterisiert.

Mit Ausnahme von **12b** wurden von allen *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen Röntgenstrukturanalysen erhalten. In elf der 14 Festkörper-Strukturen nimmt die Diazaborolyl-Ebene eine näherungsweise orthogonale Anordnung zur CC-Bindung des Clusters ein (Torsionswinkel $\psi \sim 90^\circ$). Diese Verbindungen zeigen im Festkörper unter

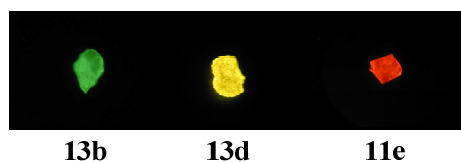


Abbildung 6.4: Lumineszierende Kristalle von **11e** und **13b,d**

UV-Bestrahlung eine bemerkenswert langwellig Fluoreszenz im sichtbaren Bereich mit Maxima bei 523 nm bis 631 nm (Beispiele in Abb. 6.4). Große Stokes-Verschiebungen von 15100 cm^{-1} bis 20260 cm^{-1} zeugen dabei von einer starken geometrischen Relaxation im angeregten Zustand.

Im Gegensatz dazu wurde bei den Festkörpern der Verbindungen **13a** und **14a**, bei denen der Diazaborolyl-Ring nahezu in einer Ebene mit der Cluster-CC-Bindung liegt ($\psi \sim 0^\circ$), keine Lumineszenz beobachtet. Diese Resultate demonstrieren, dass die Diazaborolyl-Orientierung (Torsionswinkel ψ) eine entscheidende Rolle für das Auftreten der sichtbaren Emission spielt. Eine schwache Festkörper-Lumineszenz von **12a** im roten Bereich trotz eines kleinen Torsionswinkels ψ wurde auf fehlgeordnete Moleküle mit größeren ψ -Werten zurückgeführt. Positive solvatochrome Verschiebungen von 2420 cm^{-1} bis 6030 cm^{-1} beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan zeigen, dass die sichtbare Emission von einem deutlichen intramolekularen Ladungstransfer begleitet wird und dass der angeregte Zustand stärker als der Grundzustand polarisiert ist. Die Lage der sichtbaren Emissionsmaxima lässt sich durch die Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom und an der Benzodiazaborolyl-Einheit beeinflussen. Eine Erhöhung der Elektronendichte auf dem Heterocyclus führt zu einer bathochromen Verschiebung der sichtbaren Emission. Bei vier der

6. Zusammenfassung und Ausblick

C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane tritt in Cyclohexan eine weitere schwache Emission im UV-Bereich mit Maxima bei 302 nm bis 346 nm auf.

Eine Einschränkung der Rotation um die BC-Bindung zwischen dem Diazaborolyl-Teil und dem Cluster durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am zweiten Cluster-Kohlenstoff-Atom wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Diese Fixierung der Konformation der *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane in einer Anordnung mit $\psi \sim 90^\circ$ führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute der sichtbaren Emission in Cyclohexan. Im Festkörper wurden für die Verbindungen **11**, **12b**, **13b,c,d**, **14b,c** und **15** Quantenausbeuten von 25 % bis 70 % gemessen. Dies sind nach derzeitigem Kenntnisstand die höchsten bisher beschriebenen Quantenausbeuten von festen *o*-Carboran-Derivaten.

Mittels TD-DFT-Rechnungen an einer Modellverbindung wurden zwei unterschiedliche erste angeregte Zustände (S_1) gefunden, deren Erreichbarkeit von der Diazaborolyl-Orientierung abhängt. Bei $\psi = 0^\circ - 30^\circ$ erfolgt eine lokale Anregung auf dem Benzodiazaborolyl-Teil, die zur UV-Emission führt. Die Geometrie verändert sich hierbei nicht nennenswert. Die sichtbare Emission erfolgt aus einem anderen S_1 -Zustand, der bei $\psi = 40^\circ - 90^\circ$ erreicht wird. Die CC-Bindung des Clusters ist in diesem Zustand auf ca. 2.4 Å aufgeweitet. Diese

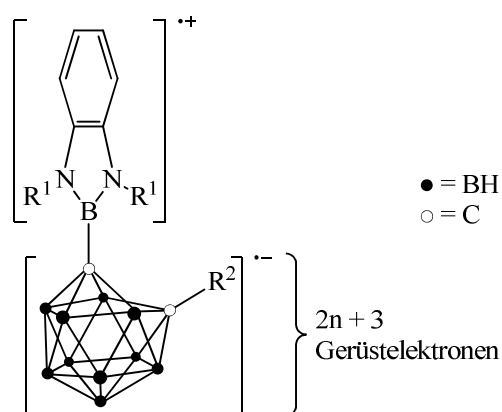


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des CT-Zustandes von *C*-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen.

strukturelle Veränderung entspricht der geometrischen Relaxation, die aufgrund der großen Stokes-Verschiebungen erwartet wurde. Beim HOMO-LUMO-Übergang dieser „offenen“ Geometrie wird Ladungsdichte zwischen dem Cluster und dem Heterocyclus verschoben, was mit der beobachteten Lösungsmittel-Abhängigkeit der sichtbaren Emission im Einklang steht. Die Geometrie des CT-Zustandes lässt sich näherungsweise als eine zwitterionische Struktur darstellen (Abb. 6.5).

Demnach kann die Struktur der Akzeptor-Einheit im angeregten Zustand in guter Näherung durch die Geometrie eines Radikalanions mit $2n+3$ Gerüsteelektronen beschrieben werden. Da über derartige anionische Dicarbadodecaboran-Cluster bislang nur wenig bekannt war, wurden die Verbindungen **11c,d,e** mit elektrochemischen Methoden untersucht. Cyclovoltammogramme gaben dabei Hinweise auf die Existenz von Radikal-Monoanionen, die gegenüber einer Disproportionierung stabil sind. Spektroelektrochemische Untersuchungen in Kombination mit DFT-Methoden zeigten, dass das zusätzliche Elektron

6. Zusammenfassung und Ausblick

vom Cluster aufgenommen wird und dieser dadurch eine Geometrie mit einem deutlich verlängerten CC-Abstand von ca. 2.4 Å einnimmt. Die weitere Reduktion zum Dianion ist ebenfalls möglich. Sichere Aussagen über dessen Struktur konnten allerdings nicht getroffen werden. Die Reduktionsprozesse sind auf der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente reversibel. Alle hier untersuchten Benzodiazaborolyl-*o*-carborane lassen sich irreversibel oxidieren.

Um den Einfluss des *o*-Carboran-Clusters auf die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften mit den Effekten der *m*- und *p*-Isomere zu vergleichen, wurden die *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25** durch Umsetzung der *C,C'*-Dilithiocarborane **22** mit zwei Äquivalenten des entsprechenden 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborols **6a** bzw. **6c** synthetisiert (Abb. 6.6).

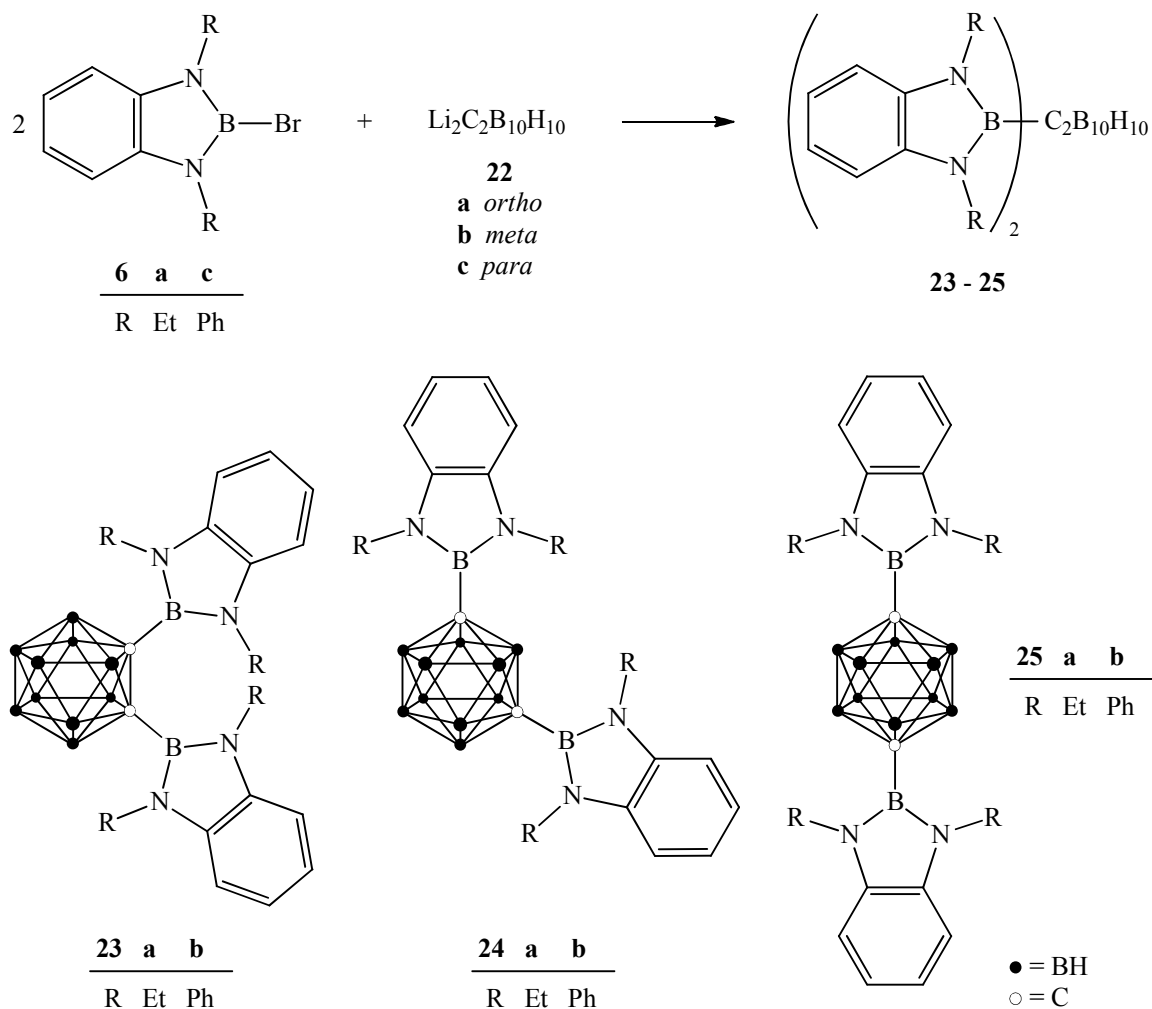


Abbildung 6.6: Synthese der *C,C'*-Bis(benzodiazaborolyl)carborane **23** - **25**.

Die Zielverbindungen wurden in analysenreiner Form in Ausbeuten zwischen 8 % und 42 % isoliert und vollständig charakterisiert. Die Strukturen von **23**, **24** und **25b** wurden zusätzlich durch Röntgenstrukturanalysen belegt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der beiden *o*-Carboran-Derivate **23** ähneln denen der Mono(benzodiazaborolyl)-*o*-carborane. In Cyclohexan zeigen sie duale Fluoreszenz mit UV-Emissionen bei 330 nm und 346 nm. Die CT-Banden erscheinen im orange-roten Bereich bei 579 nm und 635 nm. Die Cyclovoltammogramme lassen reversible Reduktionswellen erkennen und deuten die auf die Existenz stabiler Radikalanionen hin.

Das Fehlen von Reduktionswellen im elektrochemisch zugänglichen Potentialbereich bei den Verbindungen **24** und **25** spiegelt den schwächeren elektronenziehenden Charakter der *m*- und *p*-Carboran-Cluster wider. In den Emissionsspektren ist zum Teil eine duale Fluoreszenz zu erkennen. Energiereiche Emissionsbanden, die auf lokale Übergänge innerhalb der Benzodiazaborolyl-Einheiten zurückgeführt werden, treten im UV-Bereich bei 303 nm bis 315 nm auf. In einigen Fällen wurden weitere Emissionsbanden gemessen, die sich bis in den blauen Bereich des sichtbaren Spektrums erstrecken ($\lambda_{\text{max, Em}}$ [nm] = 377 - 487). Aufgrund von einer positiven Solvatochromie bei Wechsel von Toluol zu Dichlormethan im Falle der Verbindungen **24a** und **25a** wurde diesen Emissionen ein gewisser CT-Charakter zugeschrieben. Diese Resultate zeigen, dass auch bei diesen Verbindungen, je nach Lösungsmittel bzw. Aggregatzustand, verschiedene angeregte Zustände populiert werden können. Stokes-Verschiebungen von 12720 cm⁻¹ bis 15170 cm⁻¹ für die energieärmere Emission in Dichlormethan zeugen von einer strukturellen Relaxation im angeregten Zustand, die jedoch geringer ausgeprägt ist als bei den hier untersuchten Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen. Dies unterstreicht die Einzigartigkeit des *o*-Carboran-Clusters als Akzeptor-Einheit in π -konjugierten Chromophoren, die durch die Elastizität seiner CC-Bindung bedingt ist.^[74,75]

Um die Erkenntnisse über angeregte Zustände von Chromophoren auf Basis von *o*-Carboran-Clustern und über die strukturellen Veränderungen der *o*-Carboranyl-Akzeptor-Einheit bei der Aufnahme von Elektronen zu erweitern bzw. zu ergänzen, wurde die elektronenreiche Benzodiazaborolyl-Funktion in **11a,c** formal gegen die Dimesitylboryl-Gruppe, die ein starker π -Akzeptor ist, ersetzt. Von besonderem Interesse waren hierbei die Erreichbarkeit verschiedener angeregter Zustände sowie die Stabilität und die Struktur möglicher anionischer Spezies. Dazu wurden die *C*-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26** durch Reaktion der Lithiumorganyle **16a,c** mit Fluordimesitylboran in siedendem Toluol synthetisiert (Abb. 6.7).

6. Zusammenfassung und Ausblick

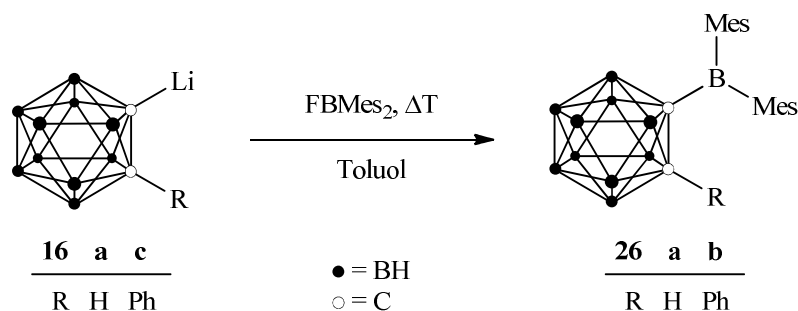


Abbildung 6.7: Synthese der C-Dimesitylboryl-*o*-carborane **26**.

Die Zielverbindungen wurden mit Ausbeuten von 51 % und 61 % analysenrein isoliert und vollständig charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **26a** zeigt, dass sich der elektronische Einfluss der Dimesitylboryl-Gruppe auf die Cluster-Geometrie nicht von dem der Diethylbenzodiazaborolyl-Gruppe unterscheidet. Unterschiedliche CC-Bindungslängen der Cluster in **26b** und **11c** wurden auf sterische Faktoren zurückgeführt.

Beide Verbindungen emittieren in Cyclohexan unter UV-Bestrahlung in grünen Bereich des sichtbaren Spektrums bei 541 nm bzw. 544 nm. Positive solvatochrome Verschiebungen von 2880 cm^{-1} und 3870 cm^{-1} beim Wechsel zu Dichlormethan belegen, dass der angeregte Zustand polarer ist als der Grundzustand und dass diese Emissionen von einem deutlichen intramolekularen Ladungstransfer begleitet sind.

Mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen wurden für beide C-Dimesitylboryl-*o*-carborane „offene“ S_1 -Geometrien gefunden, bei denen der CC-Abstand des Clusters auf ca. 2.4 \AA gedehnt ist. Der HOMO-LUMO-Übergang dieser Geometrien entspricht einem Ladungstransfer zwischen dem Cluster und den Mesityl-Resten. Demnach können auch diese Verbindungen als Donor-Akzeptor-Systeme betrachtet werden, wobei der Cluster den Akzeptor und die Mesityl-Gruppen den Donor darstellen. Stokes-Verschiebungen von 12300 cm^{-1} und 11920 cm^{-1} in Cyclohexan sind trotz der berechneten geometrischen Relaxation des Cluster im angeregten Zustand geringer als die entsprechenden Werte der Benzodiazaborolyl-*o*-carborane. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Benzodiazaborolyl-Gruppe selbst deutliche strukturelle Veränderungen im angeregten Zustand eingeht und somit ebenfalls zu vergleichsweise großen Stokes-Verschiebungen führt.^[56] Für die Dimesitylboryl-Gruppe ist dies nicht bekannt.

Zusätzlich zu der langwelligen Emission zeigt **26a** in allen Lösungsmitteln eine weitere schwächere Bande am violetten Rand des sichtbaren Spektrums, die einem lokalen Übergang innerhalb der Dimesitylboryl-Gruppe ohne nennenswerte geometrische Relaxation zugeordnet wurde.

6. Zusammenfassung und Ausblick

26b lässt sich reversibel zu seinem Dianion $[26b]^{2-}$ reduzieren. Für **26a** ist die Reversibilität der Reduktion nicht eindeutig geklärt. Hinweise auf stabile Radikalanionen sind weniger eindeutig als bei den Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen. Das Dianion $[26b]^{2-}$ wurde durch Reduktion mit Natrium erzeugt. Durch einen Vergleich der gemessenen ^{11}B -NMR-Verschiebungen mit berechneten Werten wurde für $[26b]^{2-}$ eine dynamische, schalenförmige *nido*-Struktur mit einem stark gedehnten CC-Abstand von ca. 2.7 Å im Cluster vorgeschlagen. Um die Kenntnisse über anionische Dicarbadodecaboran-Cluster mit einer ungeraden Gerüstelektronenzahl zu erweitern, wurden die Bis-(2'-phenyl-1',2'-*o*-carboran-1'-yl)-arene **29** mit Natrium zu ihren Dianionen $[29]^{2-}$ reduziert (Abb. 6.8).

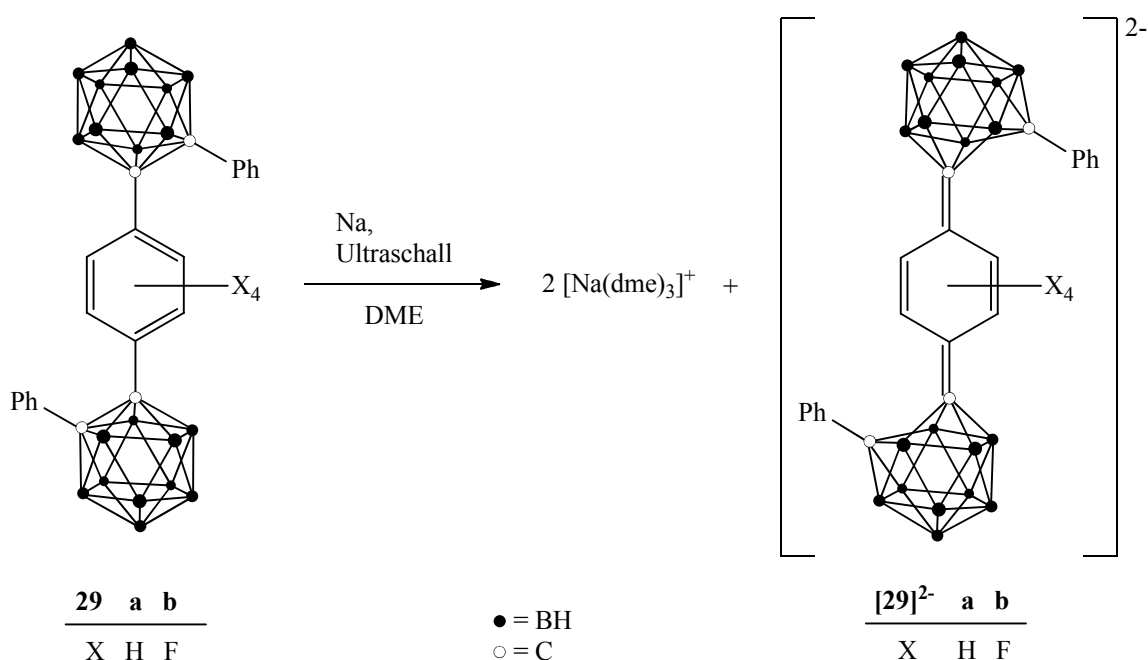


Abbildung 6.8: Darstellung der dianionischen Bis-(2'-phenyl-1',2'-*o*-carboran-1'-yl)-arene $[29]^{2-}$.

Diese wurden in Form ihrer Tris(dimethoxyethan)natrium-Salze in Ausbeuten von 52 % und 61 % isoliert und charakterisiert. Röntgenstrukturanalysen, NMR-Daten und DFT-Rechnungen zeigen in beiden Fällen einheitlich, dass die negativen Ladungen symmetrisch über die *p*-Phenylen-Brücke und beide Cluster delokalisiert sind. Der verbrückende Ring weist eine chinoide Verzerrung auf. Die CC-Abstände der Cluster sind durch die zusätzliche Elektronendichte in einem Molekülorbital mit einer antibindenden Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen auf ca. 2.4 Å gedehnt.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von carboranyl-funktionalisierten π -Systemen liefern wichtige Grundlagen für eine rationale Entwicklung von

6. Zusammenfassung und Ausblick

opto-elektronischen Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften auf Basis von Carboran-Clustern:

Beim Einsatz aller drei Carboran-Isomeren ist prinzipiell mit mehreren angeregten Zuständen zu rechnen. Hierbei kann es sich um lokale Anregungen innerhalb der π -Systeme ohne nennenswerte Beteiligung der Cluster oder um CT-Zustände handeln. Der *o*-Carboran-Cluster als Akzeptor-Einheit bringt jedoch durch die Elastizität seiner CC-Bindung einzigartige Eigenschaften wie sehr große Stokes-Verschiebungen und eine starke Ladungstrennung im angeregten Zustand mit sich. Eine Fixierung der molekularen Konformation, beispielsweise durch einen sperrigen Substituenten an einem der Cluster-Kohlenstoff-Atome, reduziert strahlungslose Desaktivierungsprozesse. Die Orientierung des π -Systems bezüglich der CC-Bindung des *o*-Carboran-Cluster kann dabei entscheidend für die Erreichbarkeit verschiedener angeregter Zustände sein.

Syntheseziele zukünftiger Arbeiten könnten weitere Donor-Akzeptor-Verbindungen auf *o*-Carboran-Basis mit alternativen Donor-Gruppen sein. Als Beispiele seien hier die Verbindungen **30** (Abb. 6.9) genannt, bei denen ein Ladungstransfer vom elektronenreichen Phenyl-Ring auf den Cluster zu erwarten ist. Die *tert*-Butylgruppe sollte die Molekülstruktur in einer Konformation fixieren, die eine CT-Emission begünstigt. Diese Verbindungen sollten stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit sein und würden sich damit nicht nur gut für opto-elektronische Anwendungen sondern auch als Farbstoffe für die Fluoreszenz-Mikroskopie in biologischen Systemen eignen.

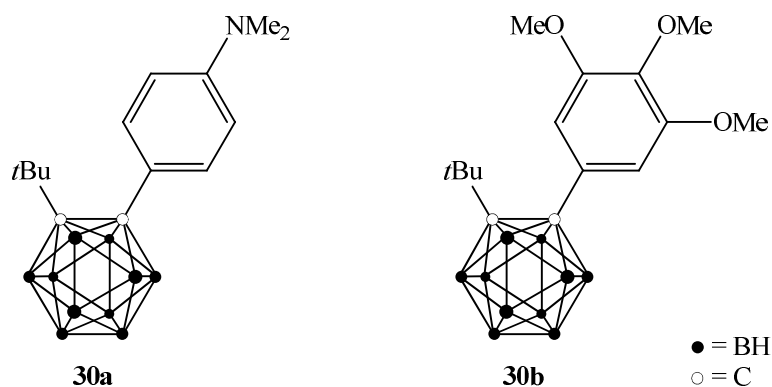


Abbildung 6.9: Mögliche neue Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Basis des *o*-Carboran-Clusters.

Die Substanzklasse der *C*-Dimesitylboryl-carborane besitzt ein hohes Potential für die Strukturaufklärung dianionischer Carboran-Spezies, da die Delokalisation von Elektronendichte vom Cluster in das formal freie p-Orbital des Bor-Atoms der Boryl-Gruppe

6. Zusammenfassung und Ausblick

derartige Teilchen stabilisieren kann. Wünschenswert wäre die Darstellung der *m*- und *p*-Isomere (**31** und **32**; Abb. 6.10) von Verbindung **26b**.

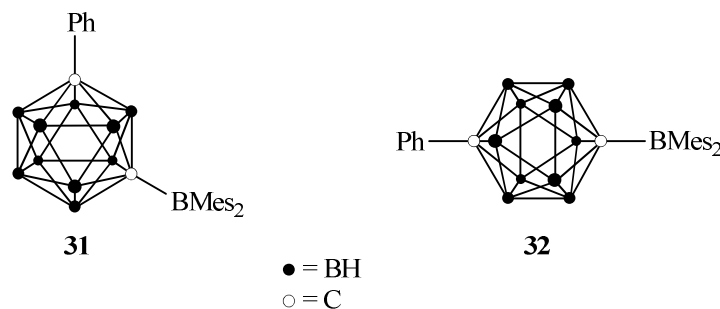


Abbildung 6.10: Mögliche neue C-Dimesitylboryl-carborane.

Die Dimesitylboryl-Gruppe sollte das Reduktionspotential weit genug absenken, sodass die Verbindungen **31** und **32** im elektrochemischen Fenster gängiger Lösungsmittel reduzierbar sein sollten. NMR- und spektroelektrochemische Experimente und ein Vergleich mit den entsprechenden Daten von $[\mathbf{26b}]^{2-}$ könnten interessante Aufschlüsse über die Struktur der Dianionen und über Isomerisierungsprozesse, die bei der Reduktion auftreten, liefern.

Die Delokalisation der negativen Ladungen in den Dianionen $[\mathbf{29}]^{2-}$ lässt Oligo- bzw. Polymere **33** (Abb. 6.11), welche die C-Phenyl-*o*-carboranyl-Gruppe als Wiederholungseinheit besitzen, als interessante Forschungsobjekte erscheinen. Eine partielle Reduktion könnte zu einer Elektronendelokalisation über weite Strecken führen und Eigenschaften elektrischer Leiter bzw. Halbleiter mit sich bringen. Darüber hinaus dürften diese Materialien elektrochrome Eigenschaften besitzen.

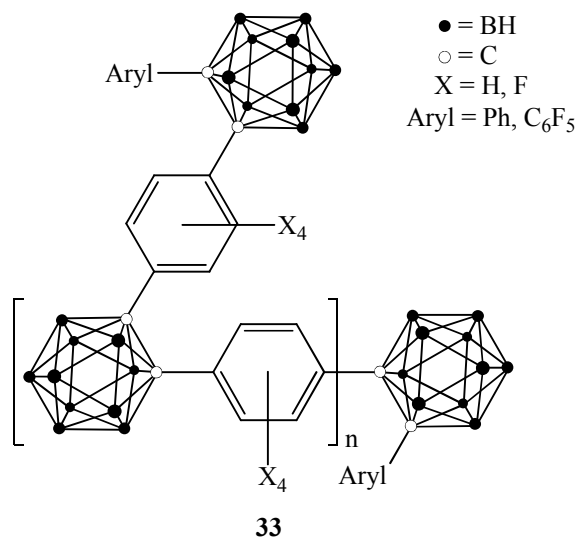


Abbildung 6.11: Mögliche Oligo- bzw. Polymere mit C-Phenyl-*o*-carboranyl-Wiederholungseinheiten.

7. Literaturverzeichnis

- [1] M. Deußen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 76.
- [2] K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices*, VCH, Weinheim **2006**.
- [3] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [4] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, *Organic Thin Film Solar Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2008**.
- [5] N. Riehl, *Einführung in die Lumineszenz*, Karl Thiemig, München **1971**.
- [6] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, *Organic Luminescent Materials*, VCH, Weinheim **1988**.
- [7] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, New York **2006**.
- [8] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim **2001**.
- [9] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1970**.
- [10] S. Nigam, S. Rutan, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 362.
- [11] E. Lippert, *Z. Electrochem.* **1957**, *61*, 962.
- [12] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465.
- [13] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- [14] A. Kapturkiewicz, J. Herbich, J. Karpiuk, J. Nowacki, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332.
- [15] L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3091.
- [16] H. V. Drushel, A. L. Sommers, R. C. Cox, *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 2166.
- [17] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230.
- [18] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.
- [19] G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1187.
- [20] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332.
- [21] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [22] S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y.-H. Wang, Y. Luo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 205409.
- [23] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 39.
- [24] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1.
- [25] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C1.
- [26] L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 519; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1974**, *13*, 467.
- [27] G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2744.

7. Literaturverzeichnis

- [28] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 705.
- [29] L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1145.
- [30] L. Weber, A. Rausch, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2438.
- [31] L. Weber, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2657.
- [32] L. Weber, I. Domke, C. Schmidt, T. Braun, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 2127.
- [33] L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777.
- [34] L. Weber, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4715.
- [35] L. Weber, J. Förster, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5048.
- [36] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491.
- [37] L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch. Teil B* **1999**, *54*, 363.
- [38] E. Dobbert, Dissertation, Universität Bielefeld **1999**.
- [39] L. Weber, M. Schnieder, P. Lönnecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3459.
- [40] J. Goubeau, H. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *675*, 1.
- [41] L. J. Schupp, C. A. Brown, Abstract of Papers, *128th National Meeting of the American Chemical Society*, Minneapolis **1955**, p. 48-R.
- [42] M. D. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1958**, 3076.
- [43] D. Ulmschneider, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2733.
- [44] H. Beyer, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4701.
- [45] J. Schulze, Dissertation, Universität Essen **1980**.
- [46] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, V. Stepanenko, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4156.
- [47] S. Maruyama, Y. Kawanishi, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2245.
- [48] L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2663.
- [49] 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**, 5416.
- [50] T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 525.

7. Literaturverzeichnis

- [51] L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 5248.
- [52] L. Weber, A. Penner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 563.
- [53] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339.
- [54] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823.
- [55] L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Böhling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4434.
- [56] 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. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369.
- [57] L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kichheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sorensen, *J. Mol. Struct.* **1969**, *3*, 491.
- [58] L. Weber, I. Domke, J. Kahlert, H.-G. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3419.
- [59] L. Weber, J. Kahlert, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1729.
- [60] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113.
- [61] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927.
- [62] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574.
- [63] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863.
- [64] A. Chrostowska, M. Maciejczyk, A. Dargelos, P. Baylère, L. Weber, V. Werner, D. Eickhoff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2010**, *29*, 5192.
- [65] M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035.
- [66] K. Wade **1974**, *New Scientist*, 615.
- [67] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [68] B. Kiran, A. Anoop, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4402.
- [69] R. K. Bohn, M. D. Bohn, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 350.
- [70] A. R. Turner, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2005**, 1310.
- [71] M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade, *Chem. Commun.* **1996**, 2285.
- [72] L. S. Bartell, B. L. Carroll, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3076.
- [73] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209.

7. Literaturverzeichnis

- [74] J. M. Oliva, N. L. Allan, P. R. v. Schleyer, C. Viñas, F. Teixidor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13538.
- [75] J. Llop, C. Vinas, J. M. Oliva, F. Teixidor, M. A. Flores, R. Kivekas, R. Sillanpää, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *657*, 232.
- [76] B. W. Hutton, F. MacIntosh, D. Ellis, F. Herisse, S. A. Macgregor, D. McKay, V. Petrie-Armstrong, G. M. Rosair, D. S. Perekalin, H. Tricas, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **2008**, 5345.
- [77] T. L. Heying, J. W. Ager, S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089.
- [78] M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1111.
- [79] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattstev, Y. A. Chapovskii, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Bull.* **1963**, *12*, 1911.
- [80] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii, O. Y. Okhlobystin, *Russ. Chem. Bull.* **1963**, *12*, 2074.
- [81] R. N. Grimes, Carboranes, *Academic Press*, New York **1970**.
- [82] U. Kusari, Y. Li, M. G. Bradley, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8662.
- [83] Y. Li, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9193.
- [84] G. M. Edverson, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1210.
- [85] D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1128.
- [86] S. Papetti, C. Obenland, T. L. Heying, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1966**, *5*, 334.
- [87] W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, *153*, 373.
- [88] B. F. G. Johnson, Y. V. Roberts, E. Parisini, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 17.
- [89] T. L. Heying, S. Papetti, U.S.-Patent, 3440265 **1969**.
- [90] R. M. Salinger, C. L. Frye, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1815.
- [91] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642.
- [92] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garrett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862.
- [93] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 407.
- [94] H. Tomita, H. Luu, T. Onak, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 812.
- [95] J. Yoo, J.-W. Hwang, Y. Do, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 568.
- [96] C. E. Willans, C. A. Kilner, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10644.
- [97] M. A. Fox, A. E. Goeta, A. K. Hughes, A. L. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2132.

7. Literaturverzeichnis

- [98] M. A. Fox, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 279.
- [99] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3339.
- [100] R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7834.
- [101] R. B. King, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 1283.
- [102] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1119.
- [103] F. Teixidor, G. Barberà, C. Viñas, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3496.
- [104] H. D. Smith, T. A. Knowles, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 107.
- [105] J. F. Sieckhaus, N. S. Semenuk, T. A. Knowles, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2452.
- [106] S. Kongpricha, H. Schroeder, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2449.
- [107] J. J. Rockwell, A. Herzog, T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Curr. Sci* **2000**, 78, 405.
- [108] A. Herzog, A. Maderna, G. N. Harakas, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1212.
- [109] J. M. Oliva, P. R. von Schleyer, G. Aullón, J. I. Burgos, A. Fernández-Barbero, I. Alkorta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 5101.
- [110] M. F. Hawthorne, T. E. Berry, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4746.
- [111] V. N. Kalinin, V. A. Ol'shevskaya, *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 815.
- [112] L. I. Zakharkin, A. I. Kovderov, V. A. Ol'shevskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1986**, 35, 1260.
- [113] R. Coult, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 19.
- [114] A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 610, 20.
- [115] M. A. Fox, A. M. Cameron, P. J. Low, M. A. J. Paterson, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, J. T. Schirlin, *Dalton Trans.* **2006**, 3544.
- [116] C. Malan, C. Morin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6599.
- [117] D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBride, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 793.
- [118] Y. Z. Voloshin, S. Y. Erdyakov, I. G. Makarenko, E. G. Lebed', T. V. Potapova, S. V. Svidlov, Z. A. Starikova, E. V. Pol'shin, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 1787.
- [119] G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie, *Organometallics* **2002**, 21, 1136.
- [120] Y. Nie, Dissertation, Universität Heidelberg **2005**.

7. Literaturverzeichnis

- [121] S. Y. Erdyakov, Y. Z. Voloshin, I. G. Makarenko, E. G. Lebed, T. V. Potapova, A. V. Ignatenko, A. V. Vologzhanina, M. E. Gurskii, Y. N. Bubnov, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 135.
- [122] J. L. Boone, R. J. Brotherton, L. L. Petterson, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 910.
- [123] G. B. Dunks, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3174.
- [124] T. D. Getman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 158.
- [125] A. Burke, D. Ellis, B. T. Giles, B. E. Hodson, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 235; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 225.
- [126] A. V. Buchtiarov, V. N. Colyshin, A. V. Lebedev, Y. G. Kudryatsev, I. A. Rodnikov, L. I. Zakharkin, O. V. Kuzmin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, *304*, 879.
- [127] A. V. Lebedev, A. V. Buchtiarov, N. N. Golyshin, Y. G. Kudryatsev, I. Y. Lovchinovsky, L. N. Rozhkov, *Organomet. Chem. USSR* **1991**, *4*, 205.
- [128] A. V. Lebedev, A. V. Buchtiarov, Y. G. Kudryatsev, L. N. Rozhkov, *Organomet. Chem. USSR* **1991**, *4*, 208.
- [129] M. A. Fox, C. Nervi, A. Crivello, P. J. Low, *Chem. Commun.* **2007**, 2372.
- [130] H. Tricas, M. Colon, D. Ellis, S. A. Macgregor, D. McKay, G. M. Rosair, A. J. Welch, I. V. Glukhov, F. Rossi, F. Laschi, P. Zanello, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4200.
- [131] W. Kaim, J. Fiedler, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3373.
- [132] T. D. Getman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4593.
- [133] T. D. Getman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 101.
- [134] T. W. Bitner, T. J. Wedge, M. F. Hawthorne, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5428.
- [135] O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, I. Ospino, G. Aullón, J. M. Oliva, *Dalton Trans.* **2009**, 3807.
- [136] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4607.
- [137] V. Z. Paschenko, R. P. Evstigneeva, V. V. Gorokhov, V. N. Luzgina, V. B. Tusov, Rubin A B, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2000**, *54*, 162.
- [138] V. N. Luzgina, V. A. Ol'shevskaya, A. V. Sekridova, A. F. Mironov, V. N. Kalinin, V. Z. Pashchenko, V. V. Gorokhov, V. B. Tusov, A. A. Shtil', *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1243.
- [139] A. M. Prokhorov, P. A. Slepukhin, V. L. Rusinov, V. N. Kalinin, D. N. Kozhevnikov, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3785.
- [140] J. A. Weinstein, M. T. Tierney, E. S. Davies, K. Base, A. A. Robeiro, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4544.
- [141] J. Dou, D. Zhang, Y. Zhu, D. Li, D. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3387.

7. Literaturverzeichnis

- [142] F. Lerouge, C. Viñas, F. Teixidor, R. Núñez, A. Abreu, E. Xochitiotzi, R. Santillan, N. Farfán, *Dalton Trans.* **2007**, 1898.
- [143] B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillard, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6578.
- [144] B. P. Dash, R. Satapathy, E. R. Gaillard, K. M. Norton, J. A. Maguire, N. Chug, N. S. Hosmane, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5485.
- [145] F. Lerouge, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, A. Abreu, E. Xochitiotzi, N. Farfán, R. Santillan, R. Núñez, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7541.
- [146] A. Ferrer-Ugalde, E. J. Juárez-Pérez, F. Teixidor, C. Viñas, R. Sillanpää, E. Pérez-Inestrosa, R. Núñez, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 544.
- [147] K. Kokado, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1418.
- [148] K. Kokado, Y. Tokoro, Y. Chujo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9238.
- [149] K. Kokado, A. Nagai, Y. Chujo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6463.
- [150] K. Kokado, Y. Chujo, *Polym. J.* **2010**, *42*, 363.
- [151] K. Kokado, A. Nagai, Y. Chujo, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 293.
- [152] K. Kokado, Y. Chujo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1919.
- [153] J. J. Peterson, A. R. Davis, M. Werre, E. B. Coughlin, K. R. Carter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1796.
- [154] K. Kokado, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 316.
- [155] D. M. Khramov, C. W. Bielawski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9407.
- [156] A. D. Averin, M. A. Ulanovskaya, V. V. Kovalev, A. K. Buryak, B. S. Orlinson, I. A. Novakov, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 64.
- [157] J. V. Dickschat, S. Urban, T. Pape, F. Glorius, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11519.
- [158] T. Wenderski, K. M. Light, D. Ogrin, S. G. Bott, C. J. Harlan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6851.
- [159] H. R. Moralesa, M. Pérez-Juárez, L. Cuéllara, L. Mendozaa, H. Fernández, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 1213.
- [160] S. Ponnuswamy, R. Murugadoss, R. Jeyaraman, A. Thiruvalluvar, V. Parthasarathy, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2006**, *45*, 2059.
- [161] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, L. L. Santos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8834.
- [162] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069.
- [163] H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, *Springer*, Berlin, Heidelberg, New York **1978**.

7. Literaturverzeichnis

- [164] R. Goetze, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3247.
- [165] Z. G. Lewis, A. J. Welch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 705.
- [166] T. D. McGrath, A. J. Welch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 646.
- [167] E. S. Alekseyeva, M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. Hugh MacBride, K. Wade, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 499.
- [168] M. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4063.
- [169] I. V. Glukhov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1379.
- [170] M. A. Fox, C. Nervi, A. Crivello, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, K. Wade, P. J. Low, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1483.
- [171] I. V. Glukhov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 547.
- [172] H.-G. Stammer, Universität Bielefeld, Privatmitteilung.
- [173] G. Weber, F. J. Farris, *Biochemistry* **1979**, *18*, 3075.
- [174] M. L. Waters, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736.
- [175] M. A. Fox, Durham University, Privatmitteilung.
- [176] U. Braun, T. Habereeder, H. Nöth, H. Piotrowski, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1132.
- [177] E. Sakuda, A. Funahashi, N. Kitamura, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10670.
- [178] M. Melaimi, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9680.
- [179] Y. Kim, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3363.
- [180] S.-B. Zhao, T. McCormick, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10965.
- [181] M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7915.
- [182] X. Y. Liu, D. R. Bai, S. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5601; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5475.
- [183] D.-R. Bai, X.-Y. Liu, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5713.
- [184] M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2007**, 1133.
- [185] T. W. Hudnall, M. Melaimi, F. P. Gabbai, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2747.
- [186] H.-p. Shi, J.-x. Dai, L. Xu, L.-w. Shi, L. Fang, S.-m. Shuang, C. Dong, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3852.
- [187] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14248.
- [188] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372.

7. Literaturverzeichnis

- [189] N. M. D. Brown, F. Davidson, R. McMullan, J. W. Wilson, *J. Org. Chem.* **1980**, *193*, 271.
- [190] F. C. Nahm, E. F. Rothergy, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 9.
- [191] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
- [192] M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118-1.
- [193] Autorenkollektiv, Organikum, 21. Aufl., *VCH*, Weinheim **2001**.
- [194] S. Schwedler, Dissertation, Universität Bielefeld **2009**.
- [195] D. V. O'Connor, D. Phillips, Time Correlated Single Photon Counting, *Academic Press*, London, New York **1984**.
- [196] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [197] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT **2004**.
- [198] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Norm, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S.

7. Literaturverzeichnis

- Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT **2009**.
- [199] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [200] C. Lee, W. Yang, G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, 37, 785.
- [201] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081.
- [202] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2193.
- [203] MOLEKEL, 5.4.0.8, U. Varetto, *Swiss National Supercomputing Centre*, Mann, Schweiz **2009**.
- [204] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839.
- [205] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11683.
- [206] R. Ditchfield, *Molecular Physics* **1974**, 27, 789.
- [207] C. McMichael Rohlffing, L. C. Allen, R. Ditchfield, *Chem. Phys.* **1984**, 87, 9.
- [208] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- [209] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- [210] S. Papetti, U.S.-Patent, 3366656 **1968**.
- [211] C. D. Beard, R. B. Moffitt, U.S.-Patent, 4111999 **1978**.
- [212] M. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9589.
- [213] P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5422.
- [214] L. I. Zakharkin, V. I. Bregadze, O. Y. Okhlobystin, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 228.

Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal2.

Identification code	jakal2		
Measurement device	Nonius KappaCCD		
Empirical formula	C9 H19 B11 N2		
Formula weight	274.17		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c		
Unit cell dimensions	a = 14.3743(2) Å alpha = 90 deg. b = 10.17270(10) Å beta = 101.9814(8) deg. c = 10.6391(2) Å gamma = 90 deg.		
Volume	1521.82(4) Å ³		
Z, Calculated density	4, 1.197 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.060 mm ⁻¹		
F(000)	568		
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.28 mm ³ , Colourless fragment		
Theta range for data collection	2.96 to 29.99 deg.		
Index ranges	-20<=h<=20, -14<=k<=14, -14<=l<=14		
Reflections collected / unique	39681 / 4434 [R(int) = 0.035]		
Completeness to theta = 29.99	99.9%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9835 and 0.9823		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4434 / 0 / 264		
Goodness-of-fit on F ²	1.045		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1046 [3857]		
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1094		
Largest diff. peak and hole	0.367 and -0.234 e.Å ⁻³		
remarks	Hydrogens were refined isotropically, except those of a disordered methyl group.		

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3695(1)	3621(1)	1200(1)	16(1)
N(2)	2857(1)	5172(1)	-114(1)	17(1)
C(1)	4049(1)	3671(1)	76(1)	16(1)
C(2)	3531(1)	4625(1)	-739(1)	16(1)
C(3)	3730(1)	4897(1)	-1935(1)	20(1)
C(4)	4476(1)	4213(1)	-2291(1)	22(1)
C(5)	4998(1)	3274(1)	-1480(1)	22(1)
C(6)	4788(1)	2984(1)	-288(1)	20(1)
C(7)	2423(1)	4930(1)	2220(1)	14(1)
C(8)	1306(1)	4416(1)	2109(1)	15(1)
C(9)	866(1)	3595(1)	948(1)	18(1)
B(1)	2965(1)	4570(1)	1117(1)	15(1)
B(2)	2204(1)	3681(1)	3221(1)	16(1)
B(3)	3015(1)	4967(1)	3797(1)	17(1)
B(4)	2589(1)	6428(1)	2959(1)	16(1)
B(5)	1511(1)	6057(1)	1860(1)	15(1)
B(6)	660(1)	5549(1)	2758(1)	17(1)
B(7)	1088(1)	4083(1)	3594(1)	17(1)
B(8)	2166(1)	4451(1)	4700(1)	18(1)
B(9)	2404(1)	6164(1)	4542(1)	17(1)

B(10)	1474(1)	6839(1)	3330(1)	17(1)
B(11)	1209(1)	5617(1)	4419(1)	18(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jakal2.

N(1)-C(1)	1.3948(10)
N(1)-B(1)	1.4147(11)
N(1)-H(1)	0.903(14)
N(2)-C(2)	1.3987(10)
N(2)-B(1)	1.4251(11)
N(2)-H(2)	0.878(15)
C(1)-C(6)	1.3916(11)
C(1)-C(2)	1.4078(11)
C(2)-C(3)	1.3886(12)
C(3)-C(4)	1.3950(13)
C(3)-H(3)	0.986(13)
C(4)-C(5)	1.3972(14)
C(4)-H(4)	0.963(13)
C(5)-C(6)	1.3942(13)
C(5)-H(5)	0.966(13)
C(6)-H(6)	0.985(13)
C(7)-B(1)	1.5798(12)
C(7)-C(8)	1.6687(11)
C(7)-B(4)	1.7091(12)
C(7)-B(3)	1.7168(12)
C(7)-B(5)	1.7235(12)
C(7)-B(2)	1.7281(12)
C(8)-C(9)	1.5163(11)
C(8)-B(7)	1.7067(12)
C(8)-B(6)	1.7126(12)
C(8)-B(5)	1.7255(12)
C(8)-B(2)	1.7287(12)
C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800
C(9)-H(9C)	0.9800
C(9)-H(9D)	0.9800
C(9)-H(9E)	0.9800
C(9)-H(9F)	0.9800
B(2)-B(8)	1.7688(13)
B(2)-B(3)	1.7745(13)
B(2)-B(7)	1.7785(14)
B(2)-H(2A)	1.074(13)
B(3)-B(4)	1.7752(13)
B(3)-B(9)	1.7800(14)
B(3)-B(8)	1.7811(14)
B(3)-H(3A)	1.090(12)
B(4)-B(5)	1.7765(13)
B(4)-B(10)	1.7776(13)
B(4)-B(9)	1.7787(13)
B(4)-H(4A)	1.073(12)
B(5)-B(10)	1.7658(13)
B(5)-B(6)	1.7788(13)
B(5)-H(5A)	1.093(12)
B(6)-B(7)	1.7789(13)
B(6)-B(10)	1.7798(13)
B(6)-B(11)	1.7810(13)
B(6)-H(6A)	1.086(12)
B(7)-B(8)	1.7803(13)
B(7)-B(11)	1.7820(14)
B(7)-H(7A)	1.070(12)
B(8)-B(9)	1.7901(14)
B(8)-B(11)	1.7944(14)
B(8)-H(8A)	1.100(14)
B(9)-B(11)	1.7843(14)
B(9)-B(10)	1.7903(13)
B(9)-H(9G)	1.115(12)
B(10)-B(11)	1.7936(14)
B(10)-H(10A)	1.106(13)
B(11)-H(11A)	1.093(12)
C(1)-N(1)-B(1)	108.66(7)
C(1)-N(1)-H(1)	120.1(9)
B(1)-N(1)-H(1)	131.2(9)
C(2)-N(2)-B(1)	108.20(7)
C(2)-N(2)-H(2)	121.8(9)
B(1)-N(2)-H(2)	129.7(9)
C(6)-C(1)-N(1)	131.00(8)
C(6)-C(1)-C(2)	120.78(8)
N(1)-C(1)-C(2)	108.21(7)
C(3)-C(2)-N(2)	130.64(8)
C(3)-C(2)-C(1)	121.22(8)
N(2)-C(2)-C(1)	108.14(7)
C(2)-C(3)-C(4)	117.76(8)
C(2)-C(3)-H(3)	121.0(7)
C(4)-C(3)-H(3)	121.3(7)
C(3)-C(4)-C(5)	121.18(8)
C(3)-C(4)-H(4)	119.4(8)
C(5)-C(4)-H(4)	119.5(7)

C(6)-C(5)-C(4)	121.11(8)
C(6)-C(5)-H(5)	120.0(8)
C(4)-C(5)-H(5)	118.9(8)
C(1)-C(6)-C(5)	117.94(8)
C(1)-C(6)-H(6)	121.4(7)
C(5)-C(6)-H(6)	120.7(7)
B(1)-C(7)-C(8)	119.40(6)
B(1)-C(7)-B(4)	120.33(6)
C(8)-C(7)-B(4)	110.60(6)
B(1)-C(7)-B(3)	120.66(7)
C(8)-C(7)-B(3)	110.47(6)
B(4)-C(7)-B(3)	62.42(5)
B(1)-C(7)-B(5)	117.30(6)
C(8)-C(7)-B(5)	61.12(5)
B(4)-C(7)-B(5)	62.33(5)
B(3)-C(7)-B(5)	113.69(6)
B(1)-C(7)-B(2)	117.92(7)
C(8)-C(7)-B(2)	61.15(5)
B(4)-C(7)-B(2)	113.45(6)
B(3)-C(7)-B(2)	62.01(5)
B(5)-C(7)-B(2)	113.51(6)
C(9)-C(8)-C(7)	117.55(7)
C(9)-C(8)-B(7)	121.23(7)
C(7)-C(8)-B(7)	110.86(6)
C(9)-C(8)-B(6)	121.95(7)
C(7)-C(8)-B(6)	110.80(6)
B(7)-C(8)-B(6)	62.70(5)
C(9)-C(8)-B(5)	117.59(6)
C(7)-C(8)-B(5)	61.00(5)
B(7)-C(8)-B(5)	113.87(6)
B(6)-C(8)-B(5)	62.31(5)
C(9)-C(8)-B(2)	116.42(7)
C(7)-C(8)-B(2)	61.12(5)
B(7)-C(8)-B(2)	62.35(5)
B(6)-C(8)-B(2)	113.94(6)
B(5)-C(8)-B(2)	113.38(6)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
C(8)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(8)-C(9)-H(9D)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9D)	141.1
H(9B)-C(9)-H(9D)	56.3
H(9C)-C(9)-H(9D)	56.3
C(8)-C(9)-H(9E)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9E)	56.3
H(9B)-C(9)-H(9E)	141.1
H(9C)-C(9)-H(9E)	56.3
H(9D)-C(9)-H(9E)	109.5
C(8)-C(9)-H(9F)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9F)	56.3
H(9B)-C(9)-H(9F)	56.3
H(9C)-C(9)-H(9F)	141.1
H(9D)-C(9)-H(9F)	109.5
H(9E)-C(9)-H(9F)	109.5
N(1)-B(1)-N(2)	106.75(7)
N(1)-B(1)-C(7)	125.83(7)
N(2)-B(1)-C(7)	127.35(7)
C(7)-B(2)-C(8)	57.73(5)
C(7)-B(2)-B(8)	105.42(6)
C(8)-B(2)-B(8)	105.09(6)
C(7)-B(2)-B(3)	58.68(5)
C(8)-B(2)-B(3)	105.10(6)
B(8)-B(2)-B(3)	60.35(5)
C(7)-B(2)-B(7)	104.86(6)
C(8)-B(2)-B(7)	58.22(5)
B(8)-B(2)-B(7)	60.25(5)
B(3)-B(2)-B(7)	108.14(6)
C(7)-B(2)-H(2A)	118.3(6)
C(8)-B(2)-H(2A)	116.5(6)
B(8)-B(2)-H(2A)	130.8(6)
B(3)-B(2)-H(2A)	125.9(6)
B(7)-B(2)-H(2A)	122.5(6)
C(7)-B(3)-B(2)	59.31(5)
C(7)-B(3)-B(4)	58.58(5)
B(2)-B(3)-B(4)	108.10(6)
C(7)-B(3)-B(9)	105.09(6)
B(2)-B(3)-B(9)	108.00(6)
B(4)-B(3)-B(9)	60.04(5)
C(7)-B(3)-B(8)	105.36(6)
B(2)-B(3)-B(8)	59.66(5)
B(4)-B(3)-B(8)	108.32(6)
B(9)-B(3)-B(8)	60.35(5)
C(7)-B(3)-H(3A)	116.6(6)
B(2)-B(3)-H(3A)	117.7(7)
B(4)-B(3)-H(3A)	119.9(7)
B(9)-B(3)-H(3A)	129.0(7)
B(8)-B(3)-H(3A)	127.4(7)
C(7)-B(4)-B(3)	59.00(5)

C(7)-B(4)-B(5)	59.23(5)
B(3)-B(4)-B(5)	108.38(6)
C(7)-B(4)-B(10)	105.44(6)
B(3)-B(4)-B(10)	108.56(6)
B(5)-B(4)-B(10)	59.58(5)
C(7)-B(4)-B(9)	105.48(6)
B(3)-B(4)-B(9)	60.11(5)
B(5)-B(4)-B(9)	108.07(6)
B(10)-B(4)-B(9)	60.45(5)
C(7)-B(4)-H(4A)	117.3(6)
B(3)-B(4)-H(4A)	121.3(6)
B(5)-B(4)-H(4A)	116.8(6)
B(10)-B(4)-H(4A)	125.7(6)
B(9)-B(4)-H(4A)	129.0(6)
C(7)-B(5)-C(8)	57.87(5)
C(7)-B(5)-B(10)	105.34(6)
C(8)-B(5)-B(10)	105.19(6)
C(7)-B(5)-B(4)	58.44(5)
C(8)-B(5)-B(4)	104.93(6)
B(10)-B(5)-B(4)	60.24(5)
C(7)-B(5)-B(6)	105.25(6)
C(8)-B(5)-B(6)	58.49(5)
B(10)-B(5)-B(6)	60.28(5)
B(4)-B(5)-B(6)	108.11(6)
C(7)-B(5)-H(5A)	116.4(6)
C(8)-B(5)-H(5A)	116.6(6)
B(10)-B(5)-H(5A)	131.9(6)
B(4)-B(5)-H(5A)	124.5(6)
B(6)-B(5)-H(5A)	124.3(6)
C(8)-B(6)-B(5)	59.20(5)
C(8)-B(6)-B(7)	58.49(5)
B(5)-B(6)-B(7)	107.90(6)
C(8)-B(6)-B(10)	105.13(6)
B(5)-B(6)-B(10)	59.50(5)
B(7)-B(6)-B(10)	108.24(6)
C(8)-B(6)-B(11)	105.12(6)
B(5)-B(6)-B(11)	108.03(6)
B(7)-B(6)-B(11)	60.08(5)
B(10)-B(6)-B(11)	60.49(5)
C(8)-B(6)-H(6A)	118.3(6)
B(5)-B(6)-H(6A)	118.1(6)
B(7)-B(6)-H(6A)	120.9(7)
B(10)-B(6)-H(6A)	126.0(7)
B(11)-B(6)-H(6A)	127.8(6)
C(8)-B(7)-B(2)	59.43(5)
C(8)-B(7)-B(6)	58.81(5)
B(2)-B(7)-B(6)	108.39(6)
C(8)-B(7)-B(8)	105.53(6)
B(2)-B(7)-B(8)	59.61(5)
B(6)-B(7)-B(8)	108.49(6)
C(8)-B(7)-B(11)	105.33(6)
B(2)-B(7)-B(11)	108.14(6)
B(6)-B(7)-B(11)	60.02(5)
B(8)-B(7)-B(11)	60.49(5)
C(8)-B(7)-H(7A)	117.0(6)
B(2)-B(7)-H(7A)	118.2(6)
B(6)-B(7)-H(7A)	119.6(6)
B(8)-B(7)-H(7A)	127.1(6)
B(11)-B(7)-H(7A)	128.2(6)
B(2)-B(8)-B(7)	60.14(5)
B(2)-B(8)-B(3)	59.98(5)
B(7)-B(8)-B(3)	107.76(6)
B(2)-B(8)-B(9)	107.80(6)
B(7)-B(8)-B(9)	107.43(6)
B(3)-B(8)-B(9)	59.79(5)
B(2)-B(8)-B(11)	108.01(6)
B(7)-B(8)-B(11)	59.80(5)
B(3)-B(8)-B(11)	107.61(6)
B(9)-B(8)-B(11)	59.71(5)
B(2)-B(8)-H(8A)	119.3(7)
B(7)-B(8)-H(8A)	121.4(7)
B(3)-B(8)-H(8A)	121.0(7)
B(9)-B(8)-H(8A)	123.7(7)
B(11)-B(8)-H(8A)	123.9(7)
B(4)-B(9)-B(3)	59.84(5)
B(4)-B(9)-B(11)	107.98(6)
B(3)-B(9)-B(11)	108.11(6)
B(4)-B(9)-B(8)	107.76(6)
B(3)-B(9)-B(8)	59.85(5)
B(11)-B(9)-B(8)	60.27(5)
B(4)-B(9)-B(10)	59.74(5)
B(3)-B(9)-B(10)	107.78(6)
B(11)-B(9)-B(10)	60.23(5)
B(8)-B(9)-B(10)	108.23(6)
B(4)-B(9)-H(9G)	119.3(7)
B(3)-B(9)-H(9G)	120.1(6)
B(11)-B(9)-H(9G)	124.2(6)
B(8)-B(9)-H(9G)	123.2(7)
B(10)-B(9)-H(9G)	121.7(6)
B(5)-B(10)-B(4)	60.18(5)
B(5)-B(10)-B(6)	60.22(5)

B(4)-B(10)-B(6)	108.01(6)
B(5)-B(10)-B(9)	108.03(6)
B(4)-B(10)-B(9)	59.81(5)
B(6)-B(10)-B(9)	107.60(6)
B(5)-B(10)-B(11)	108.04(6)
B(4)-B(10)-B(11)	107.62(6)
B(6)-B(10)-B(11)	59.79(5)
B(9)-B(10)-B(11)	59.72(5)
B(5)-B(10)-H(10A)	119.7(7)
B(4)-B(10)-H(10A)	121.4(7)
B(6)-B(10)-H(10A)	121.1(7)
B(9)-B(10)-H(10A)	123.5(7)
B(11)-B(10)-H(10A)	123.3(7)
B(6)-B(11)-B(7)	59.90(5)
B(6)-B(11)-B(9)	107.81(6)
B(7)-B(11)-B(9)	107.62(7)
B(6)-B(11)-B(10)	59.72(5)
B(7)-B(11)-B(10)	107.49(6)
B(9)-B(11)-B(10)	60.05(5)
B(6)-B(11)-B(8)	107.77(6)
B(7)-B(11)-B(8)	59.71(5)
B(9)-B(11)-B(8)	60.03(5)
B(10)-B(11)-B(8)	107.89(7)
B(6)-B(11)-H(11A)	120.8(6)
B(7)-B(11)-H(11A)	120.9(7)
B(9)-B(11)-H(11A)	123.2(6)
B(10)-B(11)-H(11A)	122.4(7)
B(8)-B(11)-H(11A)	122.2(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal2. 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)	16(1)	17(1)	16(1)	1(1)	4(1)	2(1)
N(2)	19(1)	16(1)	16(1)	1(1)	5(1)	3(1)
C(1)	15(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C(2)	17(1)	15(1)	16(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(3)	26(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
C(4)	26(1)	24(1)	19(1)	-7(1)	10(1)	-8(1)
C(5)	18(1)	26(1)	24(1)	-10(1)	8(1)	-5(1)
C(6)	16(1)	22(1)	22(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C(7)	14(1)	14(1)	15(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(8)	14(1)	14(1)	16(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(9)	19(1)	19(1)	17(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
B(1)	15(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
B(2)	18(1)	15(1)	15(1)	2(1)	2(1)	1(1)
B(3)	17(1)	17(1)	15(1)	0(1)	1(1)	0(1)
B(4)	17(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
B(5)	16(1)	14(1)	15(1)	1(1)	3(1)	1(1)
B(6)	16(1)	17(1)	17(1)	0(1)	4(1)	1(1)
B(7)	19(1)	17(1)	15(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
B(8)	21(1)	19(1)	14(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
B(9)	20(1)	18(1)	15(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
B(10)	19(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
B(11)	20(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal2.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3951(10)	3061(14)	1837(13)	37(3)
H(2)	2491(10)	5828(15)	-447(13)	36(4)
H(3)	3358(9)	5555(13)	-2509(12)	27(3)
H(4)	4635(9)	4394(13)	-3109(12)	29(3)
H(5)	5502(9)	2808(13)	-1765(12)	30(3)
H(6)	5164(9)	2328(13)	284(12)	31(3)
H(9A)	365	3037	1161	28
H(9B)	1356	3041	701	28
H(9C)	593	4176	232	28
H(9D)	1178	3799	235	28
H(9E)	186	3795	695	28
H(9F)	950	2660	1164	28
H(2A)	2391(8)	2694(12)	3012(11)	27(3)
H(3A)	3772(9)	4739(12)	3985(12)	26(3)
H(4A)	3064(8)	7102(12)	2636(11)	23(3)
H(5A)	1333(8)	6403(12)	866(11)	21(3)

H(6A)	-89(9)	5665(12)	2324(11)	24(3)
H(7A)	604(8)	3300(12)	3658(11)	22(3)
H(8A)	2387(9)	3896(14)	5599(13)	37(4)
H(9G)	2801(9)	6775(13)	5346(12)	29(3)
H(10A)	1232(9)	7871(13)	3330(12)	31(3)
H(11A)	791(8)	5836(12)	5142(11)	27(3)

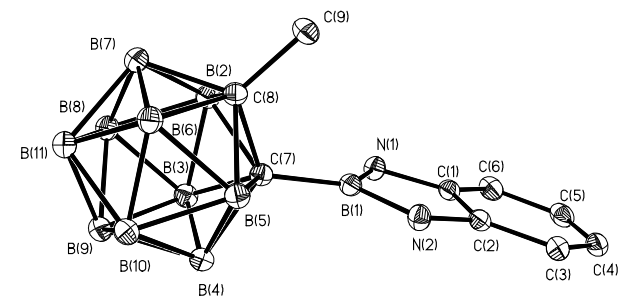


Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal3.

Identification code	jakal3
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	C20 H33 B11
Formula weight	392.37
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P n a 21
Unit cell dimensions	a = 9.1171(8) Å alpha = 90 deg. b = 19.3834(13) Å beta = 90 deg. c = 13.2464(9) Å gamma = 90 deg.
Volume	2340.9(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.113 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.389 mm ⁻¹
F(000)	832
Crystal size, colour and habit	0.11 x 0.06 x 0.03 mm ³ , colourless fragment
Theta range for data collection	4.04 to 71.68 deg.
Index ranges	-7<h<=10, -21<k<=23, -14<l<=16
Reflections collected / unique	10855 / 2331 [R(int) = 0.0362]
Completeness to theta = 71.68	97.2%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9884 and 0.9585
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2331 / 1 / 330
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0927 [2238]
R indices (all data)	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0944
Absolute structure parameter	0(10)
Largest diff. peak and hole	0.217 and -0.209 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron and C(20) were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6823(2)	8628(1)	3480(2)	18(1)
C(2)	7935(2)	8286(1)	4025(2)	20(1)
C(3)	7674(2)	8076(1)	5022(2)	22(1)
C(4)	6359(2)	8198(1)	5510(2)	22(1)
C(5)	5277(2)	8552(1)	4981(2)	21(1)
C(6)	5483(2)	8762(1)	3981(2)	19(1)
C(7)	9436(2)	8107(1)	3604(2)	23(1)
C(8)	6086(3)	7961(1)	6580(2)	29(1)
C(9)	4244(2)	9145(1)	3475(2)	23(1)
C(10)	6116(2)	8503(1)	1434(2)	18(1)
C(11)	6429(2)	7783(1)	1275(2)	19(1)
C(12)	5820(2)	7432(1)	461(2)	20(1)
C(13)	4845(2)	7738(1)	-205(2)	21(1)
C(14)	4490(2)	8427(1)	-36(2)	21(1)
C(15)	5096(2)	8804(1)	754(2)	19(1)
C(16)	7429(2)	7363(1)	1946(2)	21(1)
C(17)	4150(3)	7332(1)	-1050(2)	27(1)
C(18)	4490(2)	9530(1)	859(2)	22(1)
C(19)	7783(2)	9611(1)	2155(2)	18(1)

C(20)	9266(2)	9696(1)	2895(2)	19(1)
B(1)	6881(2)	8893(1)	2341(2)	18(1)
B(2)	7836(3)	10229(1)	3124(2)	20(1)
B(3)	9700(3)	10521(1)	3183(2)	22(1)
B(4)	10718(3)	10041(1)	2280(2)	22(1)
B(5)	9500(3)	9462(1)	1647(2)	21(1)
B(6)	8174(3)	9962(1)	989(2)	20(1)
B(7)	7148(3)	10437(1)	1904(2)	20(1)
B(8)	8365(3)	11012(1)	2533(2)	22(1)
B(9)	10160(3)	10897(1)	2001(2)	22(1)
B(10)	10040(3)	10244(1)	1049(2)	22(1)
B(11)	8581(3)	10849(1)	1207(2)	21(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jakal3.

C(1)-C(2)	1.410(3)
C(1)-C(6)	1.414(3)
C(1)-B(1)	1.595(3)
C(2)-C(3)	1.402(3)
C(2)-C(7)	1.517(3)
C(3)-C(4)	1.383(3)
C(4)-C(5)	1.392(3)
C(4)-C(8)	1.510(3)
C(5)-C(6)	1.399(3)
C(6)-C(9)	1.508(3)
C(10)-C(15)	1.421(3)
C(10)-C(11)	1.439(3)
C(10)-B(1)	1.581(3)
C(11)-C(12)	1.391(3)
C(11)-C(16)	1.511(3)
C(12)-C(13)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.393(3)
C(13)-C(17)	1.508(3)
C(14)-C(15)	1.391(3)
C(15)-C(18)	1.519(3)
C(19)-B(1)	1.635(3)
C(19)-C(20)	1.677(3)
C(19)-B(6)	1.725(3)
C(19)-B(5)	1.728(3)
C(19)-B(7)	1.734(3)
C(19)-B(2)	1.756(3)
C(20)-B(2)	1.691(3)
C(20)-B(4)	1.692(3)
C(20)-B(3)	1.692(3)
C(20)-B(5)	1.727(3)
C(20)-H(20)	0.98(2)
B(2)-B(8)	1.774(3)
B(2)-B(7)	1.780(3)
B(2)-B(3)	1.793(3)
B(2)-H(2)	1.04(3)
B(3)-B(8)	1.768(3)
B(3)-B(9)	1.777(3)
B(3)-B(4)	1.779(3)
B(3)-H(3)	1.06(3)
B(4)-B(9)	1.775(3)
B(4)-B(10)	1.787(4)
B(4)-B(5)	1.788(3)
B(4)-H(4)	1.09(3)
B(5)-B(6)	1.778(3)
B(5)-B(10)	1.779(3)
B(5)-H(5)	1.03(3)
B(6)-B(11)	1.783(3)
B(6)-B(7)	1.786(3)
B(6)-B(10)	1.789(3)
B(6)-H(6)	1.07(3)
B(7)-B(8)	1.780(3)
B(7)-B(11)	1.788(3)
B(7)-H(7)	1.02(3)
B(8)-B(9)	1.795(3)
B(8)-B(11)	1.796(4)
B(8)-H(8)	1.12(2)
B(9)-B(11)	1.785(3)
B(9)-B(10)	1.790(3)
B(9)-H(9)	1.06(2)
B(10)-B(11)	1.787(3)
B(10)-H(10)	1.05(3)
B(11)-H(11)	1.09(3)
C(2)-C(1)-C(6)	117.88(18)
C(2)-C(1)-B(1)	127.70(18)
C(6)-C(1)-B(1)	114.42(17)
C(3)-C(2)-C(1)	119.77(19)
C(3)-C(2)-C(7)	115.60(18)
C(1)-C(2)-C(7)	124.62(18)
C(4)-C(3)-C(2)	122.54(19)
C(3)-C(4)-C(5)	117.6(2)
C(3)-C(4)-C(8)	122.0(2)
C(5)-C(4)-C(8)	120.4(2)

C(4)-C(5)-C(6) 121.7(2)
C(5)-C(6)-C(1) 120.45(19)
C(5)-C(6)-C(9) 117.61(19)
C(1)-C(6)-C(9) 121.93(18)
C(15)-C(10)-C(11) 115.84(18)
C(15)-C(10)-B(1) 124.97(17)
C(11)-C(10)-B(1) 119.18(17)
C(12)-C(11)-C(10) 120.54(18)
C(12)-C(11)-C(16) 115.69(16)
C(10)-C(11)-C(16) 123.77(18)
C(13)-C(12)-C(11) 122.74(17)
C(12)-C(13)-C(14) 117.19(19)
C(12)-C(13)-C(17) 121.24(17)
C(14)-C(13)-C(17) 121.52(19)
C(15)-C(14)-C(13) 122.17(19)
C(14)-C(15)-C(10) 121.42(18)
C(14)-C(15)-C(18) 114.29(18)
C(10)-C(15)-C(18) 124.15(18)
B(1)-C(19)-C(20) 113.62(15)
B(1)-C(19)-B(6) 125.01(16)
C(20)-C(19)-B(6) 108.55(15)
B(1)-C(19)-B(5) 111.80(15)
C(20)-C(19)-B(5) 60.93(13)
B(6)-C(19)-B(5) 61.96(13)
B(1)-C(19)-B(7) 130.27(16)
C(20)-C(19)-B(7) 106.92(15)
B(6)-C(19)-B(7) 62.18(12)
B(5)-C(19)-B(7) 112.46(15)
B(1)-C(19)-B(2) 118.97(16)
C(20)-C(19)-B(2) 58.96(12)
B(6)-C(19)-B(2) 112.36(14)
B(5)-C(19)-B(2) 111.98(15)
B(7)-C(19)-B(2) 61.34(13)
C(19)-C(20)-B(2) 62.83(12)
C(19)-C(20)-B(4) 112.85(16)
B(2)-C(20)-B(4) 116.64(16)
C(19)-C(20)-B(3) 114.38(15)
B(2)-C(20)-B(3) 64.00(13)
B(4)-C(20)-B(3) 63.41(14)
C(19)-C(20)-B(5) 60.99(13)
B(2)-C(20)-B(5) 115.32(16)
B(4)-C(20)-B(5) 63.04(14)
B(3)-C(20)-B(5) 115.84(16)
C(19)-C(20)-H(20) 117.2(13)
B(2)-C(20)-H(20) 113.9(14)
B(4)-C(20)-H(20) 120.3(14)
B(3)-C(20)-H(20) 117.6(13)
B(5)-C(20)-H(20) 118.4(14)
C(10)-B(1)-C(1) 123.30(16)
C(10)-B(1)-C(19) 121.01(17)
C(1)-B(1)-C(19) 115.68(16)
C(20)-B(2)-C(19) 58.21(12)
C(20)-B(2)-B(8) 103.53(16)
C(19)-B(2)-B(8) 105.57(16)
C(20)-B(2)-B(7) 104.28(15)
C(19)-B(2)-B(7) 58.72(12)
B(8)-B(2)-B(7) 60.11(13)
C(20)-B(2)-B(3) 58.04(12)
C(19)-B(2)-B(3) 105.89(15)
B(8)-B(2)-B(3) 59.42(13)
B(7)-B(2)-B(3) 107.59(16)
C(20)-B(2)-H(2) 117.3(13)
C(19)-B(2)-H(2) 115.0(13)
B(8)-B(2)-H(2) 133.0(13)
B(7)-B(2)-H(2) 124.3(14)
B(3)-B(2)-H(2) 125.1(14)
C(20)-B(3)-B(8) 103.74(15)
C(20)-B(3)-B(9) 104.06(16)
B(8)-B(3)-B(9) 60.85(14)
C(20)-B(3)-B(4) 58.30(13)
B(8)-B(3)-B(4) 108.26(17)
B(9)-B(3)-B(4) 59.88(13)
C(20)-B(3)-B(2) 57.96(12)
B(8)-B(3)-B(2) 59.76(13)
B(9)-B(3)-B(2) 108.32(16)
B(4)-B(3)-B(2) 107.44(16)
C(20)-B(3)-H(3) 117.8(16)
B(8)-B(3)-H(3) 129.3(16)
B(9)-B(3)-H(3) 127.4(16)
B(4)-B(3)-H(3) 117.6(16)
B(2)-B(3)-H(3) 120.1(16)
C(20)-B(4)-B(9) 104.17(16)
C(20)-B(4)-B(3) 58.30(12)
B(9)-B(4)-B(3) 60.02(14)
C(20)-B(4)-B(10) 104.78(17)
B(9)-B(4)-B(10) 60.34(14)
B(3)-B(4)-B(10) 108.54(17)
C(20)-B(4)-B(5) 59.44(13)
B(9)-B(4)-B(5) 108.10(16)
B(3)-B(4)-B(5) 108.66(16)
B(10)-B(4)-B(5) 59.68(13)

C(20)-B(4)-H(4) 118.4(15)
B(9)-B(4)-H(4) 127.9(14)
B(3)-B(4)-H(4) 119.3(16)
B(10)-B(4)-H(4) 127.1(17)
B(5)-B(4)-H(4) 118.5(15)
C(20)-B(5)-C(19) 58.07(12)
C(20)-B(5)-B(6) 104.01(16)
C(19)-B(5)-B(6) 58.94(12)
C(20)-B(5)-B(10) 103.67(16)
C(19)-B(5)-B(10) 106.34(15)
B(6)-B(5)-B(10) 60.38(13)
C(20)-B(5)-B(4) 57.52(12)
C(19)-B(5)-B(4) 105.94(16)
B(6)-B(5)-B(4) 108.09(16)
B(10)-B(5)-B(4) 60.14(14)
C(20)-B(5)-H(5) 119.4(17)
C(19)-B(5)-H(5) 119.0(16)
B(6)-B(5)-H(5) 125.8(17)
B(10)-B(5)-H(5) 128.8(17)
B(4)-B(5)-H(5) 121.8(17)
C(19)-B(6)-B(5) 59.10(12)
C(19)-B(6)-B(11) 106.11(15)
B(5)-B(6)-B(11) 107.76(16)
C(19)-B(6)-B(7) 59.14(12)
B(5)-B(6)-B(7) 107.70(16)
B(11)-B(6)-B(7) 60.11(13)
C(19)-B(6)-B(10) 106.05(16)
B(5)-B(6)-B(10) 59.84(13)
B(11)-B(6)-B(10) 60.04(13)
B(7)-B(6)-B(10) 108.07(16)
C(19)-B(6)-H(6) 118.3(14)
B(5)-B(6)-H(6) 118.1(14)
B(11)-B(6)-H(6) 127.5(14)
B(7)-B(6)-H(6) 121.9(15)
B(10)-B(6)-H(6) 124.8(15)
C(19)-B(7)-B(8) 106.25(16)
C(19)-B(7)-B(2) 59.94(12)
B(8)-B(7)-B(2) 59.78(13)
C(19)-B(7)-B(6) 58.68(12)
B(8)-B(7)-B(6) 108.33(16)
B(2)-B(7)-B(6) 108.37(16)
C(19)-B(7)-B(11) 105.56(15)
B(8)-B(7)-B(11) 60.44(13)
B(2)-B(7)-B(11) 108.23(16)
B(6)-B(7)-B(11) 59.86(12)
C(19)-B(7)-H(7) 121.0(14)
B(8)-B(7)-H(7) 122.4(14)
B(2)-B(7)-H(7) 118.0(15)
B(6)-B(7)-H(7) 123.1(15)
B(11)-B(7)-H(7) 125.8(15)
B(3)-B(8)-B(2) 60.81(13)
B(3)-B(8)-B(7) 108.69(15)
B(2)-B(8)-B(7) 60.11(12)
B(3)-B(8)-B(9) 59.82(14)
B(2)-B(8)-B(9) 108.33(16)
B(7)-B(8)-B(9) 107.82(16)
B(3)-B(8)-B(11) 107.98(17)
B(2)-B(8)-B(11) 108.14(15)
B(7)-B(8)-B(11) 59.99(13)
B(9)-B(8)-B(11) 59.62(14)
B(3)-B(8)-H(8) 123.0(14)
B(2)-B(8)-H(8) 119.1(13)
B(7)-B(8)-H(8) 118.6(14)
B(9)-B(8)-H(8) 125.1(13)
B(11)-B(8)-H(8) 122.2(14)
B(4)-B(9)-B(3) 60.10(14)
B(4)-B(9)-B(11) 107.83(16)
B(3)-B(9)-B(11) 107.94(16)
B(4)-B(9)-B(10) 60.19(13)
B(3)-B(9)-B(10) 108.49(16)
B(11)-B(9)-B(10) 59.98(14)
B(4)-B(9)-B(8) 107.23(16)
B(3)-B(9)-B(8) 59.32(13)
B(11)-B(9)-B(8) 60.20(13)
B(10)-B(9)-B(8) 108.01(16)
B(4)-B(9)-H(9) 122.3(13)
B(3)-B(9)-H(9) 120.8(14)
B(11)-B(9)-H(9) 122.0(13)
B(10)-B(9)-H(9) 122.4(14)
B(8)-B(9)-H(9) 121.3(13)
B(5)-B(10)-B(11) 107.54(16)
B(5)-B(10)-B(4) 60.17(14)
B(11)-B(10)-B(4) 107.19(17)
B(5)-B(10)-B(6) 59.77(13)
B(11)-B(10)-B(6) 59.83(13)
B(4)-B(10)-B(6) 107.63(17)
B(5)-B(10)-B(9) 107.80(17)
B(11)-B(10)-B(9) 59.88(13)
B(4)-B(10)-B(9) 59.48(14)
B(6)-B(10)-B(9) 107.77(17)
B(5)-B(10)-H(10) 119.6(14)

B(11)-B(10)-H(10)	124.1(15)
B(4)-B(10)-H(10)	121.1(16)
B(6)-B(10)-H(10)	121.5(16)
B(9)-B(10)-H(10)	123.4(15)
B(6)-B(11)-B(9)	108.22(16)
B(6)-B(11)-B(10)	60.13(13)
B(9)-B(11)-B(10)	60.14(14)
B(6)-B(11)-B(7)	60.03(12)
B(9)-B(11)-B(7)	107.92(16)
B(10)-B(11)-B(7)	108.08(15)
B(6)-B(11)-B(8)	107.76(15)
B(9)-B(11)-B(8)	60.18(14)
B(10)-B(11)-B(8)	108.12(17)
B(7)-B(11)-B(8)	59.57(13)
B(6)-B(11)-H(11)	121.6(15)
B(9)-B(11)-H(11)	122.2(15)
B(10)-B(11)-H(11)	122.4(15)
B(7)-B(11)-H(11)	121.0(16)
B(8)-B(11)-H(11)	121.4(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal3. 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
C(1)	21(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C(2)	23(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(3)	28(1)	18(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(4)	30(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
C(5)	27(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
C(6)	24(1)	15(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C(7)	23(1)	22(1)	24(1)	3(1)	-3(1)	3(1)
C(8)	37(1)	33(1)	19(1)	6(1)	0(1)	-4(1)
C(9)	22(1)	27(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(10)	20(1)	19(1)	17(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	18(1)	21(1)	18(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(12)	21(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(13)	22(1)	25(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(14)	21(1)	24(1)	17(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
C(15)	19(1)	20(1)	19(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(16)	22(1)	20(1)	22(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(17)	30(1)	28(1)	24(1)	-7(1)	-4(1)	3(1)
C(18)	22(1)	22(1)	22(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(19)	20(1)	20(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(20)	20(1)	20(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
B(1)	17(1)	16(1)	21(1)	0(1)	2(1)	4(1)
B(2)	24(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
B(3)	24(1)	22(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)
B(4)	21(1)	23(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
B(5)	22(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
B(6)	21(1)	22(1)	17(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
B(7)	21(1)	19(1)	19(1)	2(1)	1(1)	1(1)
B(8)	24(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
B(9)	22(1)	23(1)	21(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
B(10)	23(1)	26(1)	19(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
B(11)	24(1)	20(1)	20(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal3.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	8431	7841	5375	26
H(5A)	4374	8652	5307	26
H(7A)	10196	8328	4016	34
H(7B)	9510	8273	2907	34
H(7C)	9571	7606	3617	34
H(8A)	6987	7761	6857	44
H(8B)	5307	7613	6583	44
H(8C)	5786	8356	6993	44
H(9A)	3404	9169	3935	35
H(9B)	3958	8901	2858	35
H(9C)	4566	9613	3304	35
H(12A)	6083	6963	357	24
H(14A)	3812	8647	-475	25
H(16A)	7335	6873	1775	32
H(16B)	7153	7433	2654	32
H(16C)	8446	7511	1845	32

H(17A)	4918	7150	-1494	41
H(17B)	3497	7633	-1438	41
H(17C)	3584	6948	-766	41
H(18A)	5002	9838	391	33
H(18B)	4637	9692	1553	33
H(18C)	3439	9529	703	33
H(20)	9420(3)	9346(12)	3416(18)	14(5)
H(2)	7180(3)	10119(12)	3740(2)	18(6)
H(3)	10200(3)	10617(15)	3890(2)	33(7)
H(4)	11820(3)	9859(14)	2470(2)	34(7)
H(5)	9800(3)	8964(14)	1480(2)	34(7)
H(6)	7660(3)	9739(13)	340(2)	25(6)
H(7)	6050(3)	10534(13)	1830(2)	22(6)
H(8)	7920(3)	11513(12)	2830(2)	23(6)
H(9)	10910(3)	11311(12)	1956(19)	17(6)
H(10)	10730(3)	10926(13)	410(2)	26(6)
H(11)	8330(3)	11246(14)	640(2)	31(7)

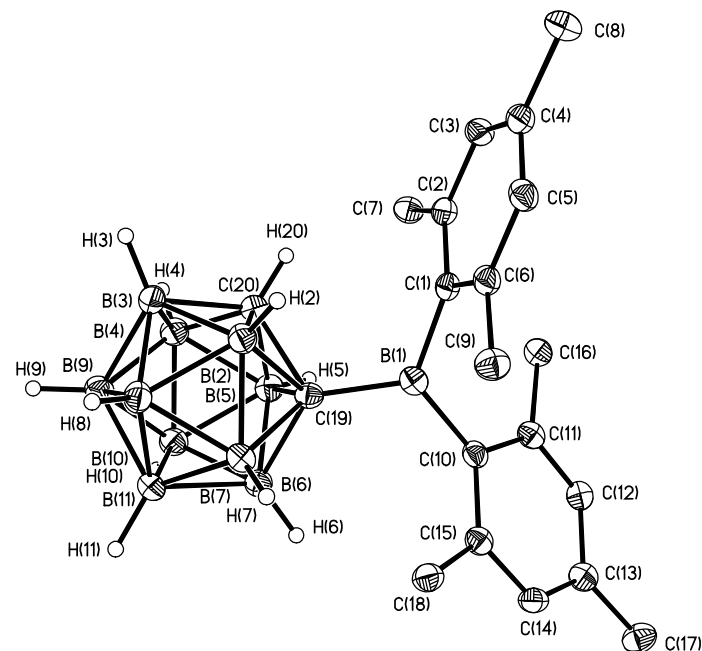


Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal4.

Identification code	jakal4		
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II		
Empirical formula	C38 H38 B12 N4, 1.4 C H2 Cl2		
Formula weight	799.20		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c		
Unit cell dimensions	a = 29.3487(16) Å alpha = 90 deg. b = 24.8869(12) Å beta = 130.554(3) deg. c = 22.5365(11) Å gamma = 90 deg.		
Volume	12506.7(11) Å ³		
Z, Calculated density	12, 1.273 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.243 mm ⁻¹		
F(000)	4953		
Crystal size, colour and habit	0.35 x 0.30 x 0.19 mm ³ , colourless octahedron		
Theta range for data collection	2.75 to 27.50 deg.		
Index ranges	-38<=h<=38, -32<=k<=32, -29<=l<=29		
Reflections collected / unique	180817 / 14347 [R(int) = 0.0341]		
Completeness to theta = 27.50	99.8%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9553 and 0.9196		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	14347 / 1 / 836		
Goodness-of-fit on F ²	1.044		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0565, wR2 = 0.1418 [12351]		
R indices (all data)	R1 = 0.0699, wR2 = 0.1564		
Largest diff. peak and hole	0.663 and -0.500 e.Å ⁻³		
remarks	pseudo-merohedral twin, 40:60 distribution -1 0 0 0 -1 0 1 0 1. Highly disordered CH2Cl2.		

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal4. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6913(1)	4661(1)	5775(1)	28(1)
N(2)	7888(1)	4944(1)	6577(1)	29(1)
N(3)	6176(1)	7617(1)	6569(1)	29(1)
N(4)	6351(1)	7884(1)	5759(1)	27(1)
B(1)	7292(1)	5112(1)	6224(2)	27(1)
B(2)	6425(1)	7441(1)	6225(2)	27(1)
B(3)	6566(2)	5764(1)	6375(2)	32(1)
B(4)	6392(1)	5905(1)	5473(2)	29(1)
B(5)	7038(2)	6182(1)	5686(2)	31(1)
B(6)	7606(1)	6211(1)	6711(2)	34(1)
B(7)	7318(2)	5947(1)	7135(2)	36(1)
B(8)	6735(2)	6373(1)	6875(2)	35(1)
B(9)	6164(1)	6349(1)	5850(2)	30(1)
B(10)	6458(2)	6604(1)	5429(2)	28(1)
B(11)	7203(2)	6790(1)	6190(2)	32(1)
B(12)	7374(2)	6653(1)	7086(2)	36(1)
C(1)	7266(1)	4246(1)	5842(2)	32(1)
C(2)	7858(1)	4419(1)	6331(2)	30(1)
C(3)	8311(2)	4086(1)	6506(2)	39(1)

C(4)	8149(2)	3580(1)	6170(2)	44(1)
C(5)	7553(2)	3409(1)	5680(2)	45(1)
C(6)	7105(2)	3738(1)	5512(2)	38(1)
C(7)	6283(1)	4568(1)	5291(2)	30(1)
C(8)	6028(1)	4451(1)	5620(2)	36(1)
C(9)	5425(2)	4345(1)	5144(2)	46(1)
C(10)	5078(2)	4337(1)	4335(2)	45(1)
C(11)	5334(1)	4445(1)	4013(2)	41(1)
C(12)	5938(1)	4565(1)	4482(2)	33(1)
C(13)	8455(1)	5205(1)	7077(2)	33(1)
C(14)	8690(2)	5438(2)	6768(2)	49(1)
C(15)	9244(2)	5678(2)	7253(3)	61(1)
C(16)	9573(2)	5687(2)	8051(3)	59(1)
C(17)	9336(2)	5458(1)	8360(2)	55(1)
C(18)	8781(1)	5218(1)	7875(2)	43(1)
C(19)	5969(1)	8144(1)	6327(2)	31(1)
C(20)	6076(1)	8308(1)	5834(2)	28(1)
C(21)	5913(1)	8812(1)	5501(2)	33(1)
C(22)	5637(1)	9153(1)	5677(2)	37(1)
C(23)	5540(1)	8993(1)	6170(2)	41(1)
C(24)	5700(1)	8485(1)	6502(2)	37(1)
C(25)	6105(2)	7358(1)	7078(2)	36(1)
C(26)	6553(2)	7374(1)	7866(2)	47(1)
C(27)	6465(2)	7133(1)	8348(2)	56(1)
C(28)	5941(2)	6883(2)	8029(3)	61(1)
C(29)	5487(2)	6857(2)	7228(3)	61(1)
C(30)	5568(2)	7102(2)	6749(2)	47(1)
C(31)	6495(1)	7971(1)	5265(2)	26(1)
C(32)	6052(1)	7932(1)	4466(2)	31(1)
C(33)	6181(2)	8040(1)	3986(2)	39(1)
C(34)	6752(2)	8183(1)	4303(2)	42(1)
C(35)	7196(2)	8225(1)	5107(2)	41(1)
C(36)	7066(1)	8127(1)	5591(2)	35(1)
C(37)	7092(1)	5691(1)	6269(1)	24(1)
C(38)	6671(1)	6859(1)	6281(2)	24(1)
N(5A)	3776(1)	6547(1)	2811(1)	23(1)
N(6A)	3468(1)	5847(1)	2163(1)	23(1)
B(13A)	3916(1)	6255(1)	2485(2)	22(1)
B(14A)	4881(1)	6848(1)	2768(2)	28(1)
B(15A)	4394(1)	6627(1)	1785(2)	30(1)
B(16A)	4396(1)	5918(1)	1779(2)	34(1)
B(17A)	4877(1)	5697(1)	2769(2)	34(1)
B(18A)	5165(1)	6276(1)	3366(2)	30(1)
C(39A)	3262(1)	6485(1)	2683(2)	23(1)
C(40A)	3075(1)	5995(1)	2288(1)	23(1)
C(41A)	2577(1)	5729(1)	2094(2)	26(1)
C(42A)	2275(1)	5975(1)	2302(2)	30(1)
C(43A)	2454(1)	6465(1)	2682(2)	31(1)
C(44A)	2952(1)	6727(1)	2876(2)	27(1)
C(45A)	4058(1)	7132(1)	3246(2)	24(1)
C(46A)	3849(1)	7620(1)	2879(2)	37(1)
C(47A)	4101(2)	8088(1)	3309(2)	54(1)
C(48A)	4562(1)	8065(1)	4098(2)	48(1)
C(49A)	4765(1)	7575(1)	4471(2)	39(1)
C(50A)	4510(1)	7105(1)	4045(2)	30(1)
C(51A)	3351(1)	5348(1)	1773(2)	26(1)
C(52A)	3635(2)	4888(1)	2214(2)	37(1)
C(53A)	3485(2)	4399(1)	1837(2)	52(1)
C(54A)	3063(2)	4368(1)	1036(3)	60(1)
C(55A)	2785(2)	4826(2)	606(2)	54(1)
C(56A)	2925(1)	5321(1)	968(2)	38(1)
C(57A)	4459(1)	6265(1)	2491(2)	21(1)
Cl(1)	7019(1)	1864(1)	5612(2)	121(1)
Cl(2A)	5923(1)	2366(2)	4505(2)	111(1)
Cl(2B)	5968(6)	2824(8)	4817(9)	111(1)
C(58)	6451(4)	2230(4)	5434(5)	95(3)
Cl(3)	8953(2)	5062(1)	10501(2)	94(1)
Cl(4)	8902(2)	5803(1)	9474(2)	98(1)
C(59)	8521(5)	5565(8)	9578(10)	203(10)
Cl(3B)	8657(6)	4892(5)	10042(9)	61(4)
Cl(4B)	9109(8)	5641(8)	9835(12)	81(5)
C(59B)	8528(9)	5297(7)	9501(11)	0(4)
Cl(3C)	8790(11)	5162(10)	9940(15)	302(10)
Cl(4C)	8690(20)	6160(20)	9770(30)	630(30)
C(59C)	8782(6)	5683(4)	10185(7)	45(3)
Cl(5)	10000	3191(1)	7500	126(2)
Cl(6)	10000	4334(1)	7500	84(1)
C(60)	9655(4)	3775(4)	6819(5)	57(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jakal4.

N(1)-C(1)	1.401(4)
N(1)-C(7)	1.429(4)
N(1)-B(1)	1.434(4)
N(2)-C(2)	1.398(3)
N(2)-C(13)	1.422(4)
N(2)-B(1)	1.434(4)
N(3)-C(19)	1.399(3)

N(3)-B(2)	1.436(4)
N(3)-C(25)	1.443(4)
N(4)-C(20)	1.404(3)
N(4)-B(2)	1.439(4)
N(4)-C(31)	1.440(3)
B(1)-C(37)	1.584(4)
B(2)-C(38)	1.585(4)
B(3)-C(37)	1.720(4)
B(3)-B(8)	1.755(5)
B(3)-B(9)	1.758(4)
B(3)-B(7)	1.760(5)
B(3)-B(4)	1.779(5)
B(4)-C(37)	1.712(4)
B(4)-B(10)	1.760(3)
B(4)-B(5)	1.764(4)
B(4)-B(9)	1.767(5)
B(5)-C(37)	1.723(4)
B(5)-B(10)	1.746(5)
B(5)-B(11)	1.762(4)
B(5)-B(6)	1.764(5)
B(6)-C(37)	1.730(4)
B(6)-B(11)	1.746(5)
B(6)-B(7)	1.765(5)
B(6)-B(12)	1.768(5)
B(7)-C(37)	1.725(4)
B(7)-B(8)	1.756(5)
B(7)-B(12)	1.774(4)
B(8)-C(38)	1.722(4)
B(8)-B(12)	1.754(5)
B(8)-B(9)	1.765(5)
B(9)-C(38)	1.700(4)
B(9)-B(10)	1.764(4)
B(10)-C(38)	1.711(4)
B(10)-B(11)	1.749(5)
B(11)-C(38)	1.709(4)
B(11)-B(12)	1.766(5)
B(12)-C(38)	1.717(4)
C(1)-C(6)	1.384(4)
C(1)-C(2)	1.388(4)
C(2)-C(3)	1.389(4)
C(3)-C(4)	1.385(5)
C(4)-C(5)	1.394(5)
C(5)-C(6)	1.378(5)
C(7)-C(8)	1.384(4)
C(7)-C(12)	1.396(4)
C(8)-C(9)	1.373(4)
C(9)-C(10)	1.396(5)
C(10)-C(11)	1.367(5)
C(11)-C(12)	1.382(4)
C(13)-C(18)	1.384(4)
C(13)-C(14)	1.386(5)
C(14)-C(15)	1.373(5)
C(15)-C(16)	1.383(6)
C(16)-C(17)	1.385(6)
C(17)-C(18)	1.374(5)
C(19)-C(24)	1.378(4)
C(19)-C(20)	1.398(4)
C(20)-C(21)	1.379(4)
C(21)-C(22)	1.399(4)
C(22)-C(23)	1.371(5)
C(23)-C(24)	1.387(5)
C(25)-C(26)	1.358(5)
C(25)-C(30)	1.386(5)
C(26)-C(27)	1.405(5)
C(27)-C(28)	1.351(6)
C(28)-C(29)	1.383(7)
C(29)-C(30)	1.388(5)
C(31)-C(32)	1.377(4)
C(31)-C(36)	1.379(4)
C(32)-C(33)	1.386(4)
C(33)-C(34)	1.374(5)
C(34)-C(35)	1.386(5)
C(35)-C(36)	1.390(4)
N(5A)-C(39A)	1.399(3)
N(5A)-C(45A)	1.432(3)
N(5A)-B(13A)	1.433(3)
N(6A)-C(40A)	1.404(3)
N(6A)-C(51A)	1.428(3)
N(6A)-B(13A)	1.430(3)
B(13A)-C(57A)	1.586(3)
B(14A)-C(57A)	1.737(4)
B(14A)-B(15A)#1	1.750(4)
B(14A)-B(14A)#1	1.749(5)
B(14A)-B(18A)	1.754(4)
B(14A)-B(15A)	1.772(4)
B(15A)-C(57A)	1.727(4)
B(15A)-B(14A)#1	1.750(4)
B(15A)-B(16A)	1.764(4)
B(15A)-B(18A)#1	1.770(4)
B(16A)-C(57A)	1.721(4)
B(16A)-B(17A)#1	1.752(4)

B(16A)-B(18A)#1	1.766(4)
B(16A)-B(17A)	1.782(5)
B(17A)-C(57A)	1.700(4)
B(17A)-B(16A)#1	1.752(4)
B(17A)-B(18A)	1.766(4)
B(17A)-B(17A)#1	1.772(6)
B(18A)-C(57A)	1.694(4)
B(18A)-B(16A)#1	1.765(4)
B(18A)-B(15A)#1	1.770(4)
C(39A)-C(44A)	1.377(4)
C(39A)-C(40A)	1.393(3)
C(40A)-C(41A)	1.389(3)
C(41A)-C(42A)	1.387(4)
C(42A)-C(43A)	1.383(3)
C(43A)-C(44A)	1.388(4)
C(45A)-C(46A)	1.369(4)
C(45A)-C(50A)	1.379(4)
C(46A)-C(47A)	1.382(4)
C(47A)-C(48A)	1.368(5)
C(48A)-C(49A)	1.377(5)
C(49A)-C(50A)	1.385(4)
C(51A)-C(56A)	1.382(4)
C(51A)-C(52A)	1.384(4)
C(52A)-C(53A)	1.381(4)
C(53A)-C(54A)	1.375(6)
C(54A)-C(55A)	1.371(6)
C(55A)-C(56A)	1.384(4)
Cl(1)-C(58)	1.703(8)
Cl(2A)-C(58)	1.639(9)
Cl(2B)-C(58)	1.890(17)
Cl(3)-C(59)	2.018(19)
Cl(4)-C(59)	1.41(2)
Cl(3B)-C(59B)	1.43(2)
Cl(4B)-C(59B)	1.60(3)
Cl(3C)-C(59C)	1.42(2)
Cl(3E)-C(59C)	2.50(5)
Cl(4C)-C(59C)	1.43(5)
Cl(5)-C(60)#2	1.864(10)
Cl(5)-C(60)	1.864(10)
Cl(6)-C(60)	1.815(10)
Cl(6)-C(60)#2	1.815(10)
C(1)-N(1)-C(7)	117.6(2)
C(1)-N(1)-B(1)	108.7(2)
C(7)-N(1)-B(1)	133.7(2)
C(2)-N(2)-C(13)	118.7(2)
C(2)-N(2)-B(1)	108.1(2)
C(13)-N(2)-B(1)	133.2(2)
C(19)-N(3)-B(2)	108.7(2)
C(19)-N(3)-C(25)	118.5(2)
B(2)-N(3)-C(25)	132.8(2)
C(20)-N(4)-B(2)	108.3(2)
C(20)-N(4)-C(31)	117.4(2)
B(2)-N(4)-C(31)	134.3(2)
N(1)-B(1)-N(2)	105.7(2)
N(1)-B(1)-C(37)	127.4(2)
N(2)-B(1)-C(37)	126.7(2)
N(3)-B(2)-N(4)	105.8(2)
N(3)-B(2)-C(38)	126.9(2)
N(4)-B(2)-C(38)	127.0(2)
C(37)-B(3)-B(8)	106.0(2)
C(37)-B(3)-B(9)	105.2(2)
B(8)-B(3)-B(9)	60.32(18)
C(37)-B(3)-B(7)	59.43(18)
B(8)-B(3)-B(7)	59.95(19)
B(9)-B(3)-B(7)	108.0(2)
C(37)-B(3)-B(4)	58.55(16)
B(8)-B(3)-B(4)	108.3(2)
B(9)-B(3)-B(4)	59.91(18)
B(7)-B(3)-B(4)	107.9(2)
C(37)-B(4)-B(10)	105.4(2)
C(37)-B(4)-B(5)	59.40(17)
B(10)-B(4)-B(5)	59.40(17)
C(37)-B(4)-B(9)	105.2(2)
B(10)-B(4)-B(9)	60.01(17)
B(5)-B(4)-B(9)	107.5(2)
C(37)-B(4)-B(3)	59.00(17)
B(10)-B(4)-B(3)	107.4(2)
B(5)-B(4)-B(3)	107.9(2)
B(9)-B(4)-B(3)	59.46(18)
C(37)-B(5)-B(10)	105.5(2)
C(37)-B(5)-B(11)	105.5(2)
B(10)-B(5)-B(11)	59.79(17)
C(37)-B(5)-B(6)	59.46(17)
B(10)-B(5)-B(6)	107.3(2)
B(11)-B(5)-B(6)	59.35(18)
C(37)-B(5)-B(4)	58.79(16)
B(10)-B(5)-B(4)	60.17(17)
B(11)-B(5)-B(4)	107.9(2)
B(6)-B(5)-B(4)	107.9(2)
C(37)-B(6)-B(11)	105.9(2)

C(37)-B(6)-B(5) 59.09(16)
B(11)-B(6)-B(5) 60.27(18)
C(37)-B(6)-B(7) 59.16(17)
B(11)-B(6)-B(7) 108.5(2)
B(5)-B(6)-B(7) 108.4(2)
C(37)-B(6)-B(12) 106.2(2)
B(11)-B(6)-B(12) 60.35(19)
B(5)-B(6)-B(12) 108.8(2)
B(7)-B(6)-B(12) 60.3(2)
C(37)-B(7)-B(8) 105.7(2)
C(37)-B(7)-B(3) 59.14(17)
B(8)-B(7)-B(3) 59.9(2)
C(37)-B(7)-B(6) 59.41(17)
B(8)-B(7)-B(6) 107.5(2)
B(3)-B(7)-B(6) 108.0(2)
C(37)-B(7)-B(12) 106.1(2)
B(8)-B(7)-B(12) 59.57(18)
B(3)-B(7)-B(12) 107.7(2)
B(6)-B(7)-B(12) 59.95(19)
C(38)-B(8)-B(12) 59.18(17)
C(38)-B(8)-B(3) 105.4(2)
B(12)-B(8)-B(3) 108.9(2)
C(38)-B(8)-B(7) 105.9(2)
B(12)-B(8)-B(7) 60.7(2)
B(3)-B(8)-B(7) 60.16(19)
C(38)-B(8)-B(9) 58.34(16)
B(12)-B(8)-B(9) 107.8(2)
B(3)-B(8)-B(9) 59.93(18)
B(7)-B(8)-B(9) 107.8(2)
C(38)-B(9)-B(3) 106.2(2)
C(38)-B(9)-B(10) 59.17(16)
B(3)-B(9)-B(10) 108.2(2)
C(38)-B(9)-B(8) 59.56(17)
B(3)-B(9)-B(8) 59.74(18)
B(10)-B(9)-B(8) 108.2(2)
C(38)-B(9)-B(4) 106.2(2)
B(3)-B(9)-B(4) 60.63(17)
B(10)-B(9)-B(4) 59.81(16)
B(8)-B(9)-B(4) 108.4(2)
C(38)-B(10)-B(5) 106.5(2)
C(38)-B(10)-B(11) 59.20(17)
B(5)-B(10)-B(11) 60.56(18)
C(38)-B(10)-B(4) 106.0(2)
B(5)-B(10)-B(4) 60.42(17)
B(11)-B(10)-B(4) 108.7(2)
C(38)-B(10)-B(9) 58.57(16)
B(5)-B(10)-B(9) 108.40(19)
B(11)-B(10)-B(9) 107.6(2)
B(4)-B(10)-B(9) 60.18(17)
C(38)-B(11)-B(6) 106.0(2)
C(38)-B(11)-B(10) 59.30(17)
B(6)-B(11)-B(10) 108.0(2)
C(38)-B(11)-B(5) 105.9(2)
B(6)-B(11)-B(5) 60.38(18)
B(10)-B(11)-B(5) 59.65(18)
C(38)-B(11)-B(12) 59.16(18)
B(6)-B(11)-B(12) 60.5(2)
B(10)-B(11)-B(12) 108.5(2)
B(5)-B(11)-B(12) 108.9(2)
C(38)-B(12)-B(8) 59.49(17)
C(38)-B(12)-B(11) 58.76(17)
B(8)-B(12)-B(11) 107.9(2)
C(38)-B(12)-B(6) 104.7(2)
B(8)-B(12)-B(6) 107.4(2)
B(11)-B(12)-B(6) 59.20(19)
C(38)-B(12)-B(7) 105.4(2)
B(8)-B(12)-B(7) 59.7(2)
B(11)-B(12)-B(7) 107.2(2)
B(6)-B(12)-B(7) 59.76(18)
C(6)-C(1)-C(2) 121.8(3)
C(6)-C(1)-N(1) 130.1(3)
C(2)-C(1)-N(1) 108.1(2)
C(1)-C(2)-C(3) 120.7(3)
C(1)-C(2)-N(2) 109.3(2)
C(3)-C(2)-N(2) 129.9(3)
C(4)-C(3)-C(2) 117.6(3)
C(3)-C(4)-C(5) 121.2(3)
C(6)-C(5)-C(4) 121.2(3)
C(5)-C(6)-C(1) 117.5(3)
C(8)-C(7)-C(12) 120.8(3)
C(8)-C(7)-N(1) 120.6(3)
C(12)-C(7)-N(1) 118.5(3)
C(9)-C(8)-C(7) 119.6(3)
C(8)-C(9)-C(10) 119.8(3)
C(11)-C(10)-C(9) 120.4(3)
C(10)-C(11)-C(12) 120.6(3)
C(11)-C(12)-C(7) 118.7(3)
C(18)-C(13)-C(14) 119.6(3)
C(18)-C(13)-N(2) 120.2(3)
C(14)-C(13)-N(2) 120.2(3)
C(15)-C(14)-C(13) 120.1(4)

C(14)-C(15)-C(16) 120.4(4)
C(15)-C(16)-C(17) 119.6(3)
C(18)-C(17)-C(16) 120.1(4)
C(17)-C(18)-C(13) 120.2(4)
C(24)-C(19)-C(20) 120.9(3)
C(24)-C(19)-N(3) 130.5(3)
C(20)-C(19)-N(3) 108.5(2)
C(21)-C(20)-C(19) 121.4(3)
C(21)-C(20)-N(4) 129.9(3)
C(19)-C(20)-N(4) 108.7(2)
C(20)-C(21)-C(22) 117.2(3)
C(23)-C(22)-C(21) 121.2(3)
C(22)-C(23)-C(24) 121.8(3)
C(19)-C(24)-C(23) 117.5(3)
C(26)-C(25)-C(30) 120.6(3)
C(26)-C(25)-N(3) 120.7(3)
C(30)-C(25)-N(3) 118.8(3)
C(25)-C(26)-C(27) 119.4(4)
C(28)-C(27)-C(26) 120.1(4)
C(27)-C(28)-C(29) 120.9(3)
C(28)-C(29)-C(30) 119.2(4)
C(25)-C(30)-C(29) 119.8(4)
C(32)-C(31)-C(36) 120.2(3)
C(32)-C(31)-N(4) 119.9(3)
C(36)-C(31)-N(4) 119.7(2)
C(31)-C(32)-C(33) 120.2(3)
C(34)-C(33)-C(32) 120.3(3)
C(33)-C(34)-C(35) 119.4(3)
C(34)-C(35)-C(36) 120.6(3)
C(31)-C(36)-C(35) 119.3(3)
B(1)-C(37)-B(4) 117.3(2)
B(1)-C(37)-B(3) 120.6(2)
B(4)-C(37)-B(3) 62.45(19)
B(1)-C(37)-B(5) 116.8(2)
B(4)-C(37)-B(5) 61.81(17)
B(3)-C(37)-B(4) 112.6(2)
B(1)-C(37)-B(7) 121.6(2)
B(4)-C(37)-B(7) 112.7(2)
B(3)-C(37)-B(7) 61.4(2)
B(5)-C(37)-B(7) 112.2(2)
B(1)-C(37)-B(6) 119.9(2)
B(4)-C(37)-B(6) 111.92(19)
B(3)-C(37)-B(6) 111.5(2)
B(5)-C(37)-B(6) 61.45(19)
B(7)-C(37)-B(6) 61.43(19)
B(2)-C(38)-B(9) 117.0(2)
B(2)-C(38)-B(11) 119.1(2)
B(9)-C(38)-B(11) 112.5(2)
B(2)-C(38)-B(10) 115.8(2)
B(9)-C(38)-B(10) 62.26(17)
B(11)-C(38)-B(10) 61.50(18)
B(2)-C(38)-B(12) 122.0(2)
B(9)-C(38)-B(12) 112.6(2)
B(11)-C(38)-B(12) 62.1(2)
B(10)-C(38)-B(12) 112.6(2)
B(2)-C(38)-B(8) 121.2(2)
B(9)-C(38)-B(8) 62.10(18)
B(11)-C(38)-B(8) 112.1(2)
B(10)-C(38)-B(8) 112.8(2)
B(12)-C(38)-B(8) 61.33(19)
C(39A)-N(5A)-C(45A) 116.8(2)
C(39A)-N(5A)-B(13A) 109.1(2)
C(45A)-N(5A)-B(13A) 134.0(2)
C(40A)-N(6A)-C(51A) 116.9(2)
C(40A)-N(6A)-B(13A) 108.4(2)
C(51A)-N(6A)-B(13A) 134.7(2)
N(6A)-B(13A)-N(5A) 105.59(16)
N(6A)-B(13A)-C(57A) 127.1(2)
N(5A)-B(13A)-C(57A) 127.3(2)
C(57A)-B(14A)-B(15A)#1 105.11(19)
C(57A)-B(14A)-B(14A)#1 105.22(16)
B(15A)#1-B(14A)-B(14A)#1 60.85(18)
C(57A)-B(14A)-B(18A) 58.06(16)
B(15A)#1-B(14A)-B(18A) 60.70(16)
B(14A)#1-B(14A)-B(18A) 109.13(17)
C(57A)-B(14A)-B(15A) 58.95(16)
B(15A)#1-B(14A)-B(15A) 108.18(19)
B(14A)#1-B(14A)-B(15A) 59.60(18)
B(18A)-B(14A)-B(15A) 107.7(2)
C(57A)-B(15A)-B(14A)#1 105.64(19)
C(57A)-B(15A)-B(16A) 59.06(16)
B(14A)#1-B(15A)-B(16A) 108.1(2)
C(57A)-B(15A)-B(18A)#1 105.28(19)
B(14A)#1-B(15A)-B(18A)#1 59.76(15)
B(16A)-B(15A)-B(18A)#1 59.94(16)
C(57A)-B(15A)-B(14A) 59.54(15)
B(14A)#1-B(15A)-B(14A) 59.55(18)
B(16A)-B(15A)-B(14A) 108.4(2)
B(18A)#1-B(15A)-B(14A) 107.36(19)
C(57A)-B(16A)-B(17A)#1 105.3(2)
C(57A)-B(16A)-B(15A) 59.38(16)

~ 170 ~

B(17A)#1-B(16A)-B(15A)	108.5(2)
C(57A)-B(16A)-B(18A)#1	105.7(2)
B(17A)#1-B(16A)-B(18A)#1	60.26(17)
B(15A)-B(16A)-B(18A)#1	60.18(18)
C(57A)-B(16A)-B(17A)	58.05(16)
B(17A)#1-B(16A)-B(17A)	60.2(2)
B(15A)-B(16A)-B(17A)	107.6(2)
B(18A)#1-B(16A)-B(17A)	108.0(2)
C(57A)-B(17A)-B(16A)#1	105.6(2)
C(57A)-B(17A)-B(18A)	58.48(16)
B(16A)#1-B(17A)-B(18A)	60.24(17)
C(57A)-B(17A)-B(17A)#1	105.35(19)
B(16A)#1-B(17A)-B(17A)#1	60.74(19)
B(18A)-B(17A)-B(17A)#1	108.41(18)
C(57A)-B(17A)-B(16A)	59.19(17)
B(16A)#1-B(17A)-B(16A)	107.7(2)
B(18A)-B(17A)-B(16A)	107.47(19)
B(17A)#1-B(17A)-B(16A)	59.1(2)
C(57A)-B(18A)-B(14A)	60.49(16)
C(57A)-B(18A)-B(16A)#1	105.2(2)
B(14A)-B(18A)-B(16A)#1	107.8(2)
C(57A)-B(18A)-B(17A)	58.83(16)
B(14A)-B(18A)-B(17A)	108.85(19)
B(16A)#1-B(18A)-B(17A)	59.50(18)
C(57A)-B(18A)-B(15A)#1	106.08(19)
B(14A)-B(18A)-B(15A)#1	59.54(17)
B(16A)#1-B(18A)-B(15A)#1	59.88(17)
B(17A)-B(18A)-B(15A)#1	107.6(2)
C(44A)-C(39A)-C(40A)	121.2(3)
C(44A)-C(39A)-N(5A)	130.8(2)
C(40A)-C(39A)-N(5A)	108.0(2)
C(41A)-C(40A)-C(39A)	121.0(3)
C(41A)-C(40A)-N(6A)	130.1(2)
C(39A)-C(40A)-N(6A)	108.9(2)
C(42A)-C(41A)-C(40A)	117.1(2)
C(43A)-C(42A)-C(41A)	122.0(3)
C(42A)-C(43A)-C(44A)	120.5(3)
C(39A)-C(44A)-C(43A)	118.2(2)
C(46A)-C(45A)-C(50A)	120.5(2)
C(46A)-C(45A)-N(5A)	120.1(2)
C(50A)-C(45A)-N(5A)	119.3(2)
C(45A)-C(46A)-C(47A)	119.8(3)
C(48A)-C(47A)-C(46A)	120.2(3)
C(47A)-C(48A)-C(49A)	120.0(3)
C(48A)-C(49A)-C(50A)	120.2(3)
C(45A)-C(50A)-C(49A)	119.3(3)
C(56A)-C(51A)-C(52A)	120.8(3)
C(56A)-C(51A)-N(6A)	119.9(2)
C(52A)-C(51A)-N(6A)	119.0(2)
C(53A)-C(52A)-C(51A)	118.9(3)
C(54A)-C(53A)-C(52A)	120.9(3)
C(55A)-C(54A)-C(53A)	119.6(3)
C(54A)-C(55A)-C(56A)	120.8(3)
C(51A)-C(56A)-C(55A)	118.9(3)
B(13A)-C(57A)-B(18A)	118.1(2)
B(13A)-C(57A)-B(17A)	118.0(2)
B(18A)-C(57A)-B(17A)	62.69(18)
B(13A)-C(57A)-B(16A)	119.0(2)
B(18A)-C(57A)-B(16A)	113.74(18)
B(17A)-C(57A)-B(16A)	62.76(19)
B(13A)-C(57A)-B(15A)	119.5(2)
B(18A)-C(57A)-B(15A)	112.58(18)
B(17A)-C(57A)-B(15A)	113.24(18)
B(16A)-C(57A)-B(15A)	61.55(18)
B(13A)-C(57A)-B(14A)	119.5(2)
B(18A)-C(57A)-B(14A)	61.45(17)
B(17A)-C(57A)-B(14A)	112.74(18)
B(16A)-C(57A)-B(14A)	112.00(18)
B(15A)-C(57A)-B(14A)	61.51(17)
Cl(2A)-Cl(5B)-Cl(1)	112.2(4)
Cl(2A)-Cl(5B)-Cl(2B)	42.6(6)
Cl(1)-Cl(5B)-Cl(2B)	138.0(6)
Cl(4)-Cl(5B)-Cl(3)	113.3(7)
Cl(3B)-Cl(5B)-Cl(4B)	111.5(16)
C(59C)-Cl(3C)-Cl(4C)	28.7(15)
C(59C)-Cl(4C)-Cl(3C)	28.3(13)
Cl(4C)-C(59C)-Cl(3C)	123(2)
Cl(60)#2-Cl(5)-Cl(60)	77.4(6)
C(60)-Cl(6)-C(60)#2	79.9(6)
Cl(6)-C(60)-Cl(5)	101.3(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+2,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A² x 10³) for jakal4.
 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)	29(1)	23(1)	25(1)	4(1)	15(1)	2(1)
N(2)	26(1)	28(1)	27(1)	3(1)	15(1)	1(1)
N(3)	36(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	23(1)	-3(1)
N(4)	33(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	20(1)	-3(1)
B(1)	27(1)	28(1)	24(1)	4(1)	15(1)	0(1)
B(2)	30(2)	25(1)	23(1)	-5(1)	17(1)	-7(1)
B(3)	36(2)	26(1)	47(2)	7(1)	34(2)	0(1)
B(4)	25(1)	22(1)	27(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
B(5)	46(2)	22(1)	40(2)	2(1)	35(2)	-3(1)
B(6)	23(1)	26(1)	44(2)	-7(1)	18(1)	-6(1)
B(7)	45(2)	31(1)	22(1)	4(1)	17(1)	6(1)
B(8)	52(2)	31(1)	36(2)	8(1)	35(2)	6(1)
B(9)	27(1)	21(1)	40(2)	1(1)	21(1)	-4(1)
B(10)	40(2)	19(1)	23(1)	-1(1)	20(1)	-3(1)
B(11)	33(2)	23(1)	47(2)	-4(1)	30(2)	-7(1)
B(12)	32(2)	33(2)	27(2)	-5(1)	12(1)	0(1)
C(1)	38(2)	28(1)	24(1)	7(1)	18(1)	6(1)
C(2)	33(1)	29(1)	25(1)	6(1)	17(1)	7(1)
C(3)	37(2)	39(2)	35(2)	7(1)	21(1)	11(1)
C(4)	49(2)	39(2)	39(2)	9(1)	26(2)	16(1)
C(5)	62(2)	32(1)	34(2)	4(1)	28(2)	13(1)
C(6)	48(2)	30(1)	29(2)	4(1)	22(1)	4(1)
C(7)	31(1)	17(1)	26(1)	2(1)	12(1)	-2(1)
C(8)	36(2)	30(1)	34(2)	5(1)	19(1)	-4(1)
C(9)	41(2)	42(2)	54(2)	9(1)	30(2)	-9(1)
C(10)	32(2)	40(2)	44(2)	8(1)	16(2)	-11(1)
C(11)	33(2)	34(1)	34(2)	6(1)	12(1)	-9(1)
C(12)	33(2)	24(1)	31(2)	3(1)	16(1)	-6(1)
C(13)	24(1)	30(1)	37(2)	4(1)	16(1)	5(1)
C(14)	43(2)	59(2)	55(2)	-6(2)	36(2)	-5(2)
C(15)	51(2)	69(2)	83(3)	-12(2)	52(2)	-13(2)
C(16)	29(2)	48(2)	80(3)	-11(2)	26(2)	-6(1)
C(17)	36(2)	33(2)	46(2)	1(1)	5(2)	3(1)
C(18)	35(2)	32(1)	39(2)	8(1)	14(1)	0(1)
C(19)	32(1)	28(1)	26(1)	-5(1)	15(1)	-5(1)
C(20)	31(1)	26(1)	23(1)	-5(1)	15(1)	-3(1)
C(21)	36(2)	29(1)	23(1)	-5(1)	14(1)	-2(1)
C(22)	37(2)	27(1)	32(2)	-4(1)	15(1)	1(1)
C(23)	39(2)	36(1)	40(2)	-11(1)	21(1)	2(1)
C(24)	41(2)	39(2)	31(2)	-8(1)	23(1)	-2(1)
C(25)	52(2)	32(1)	43(2)	-2(1)	40(2)	0(1)
C(26)	75(2)	36(2)	38(2)	-9(1)	40(2)	-15(2)
C(27)	93(3)	45(2)	44(2)	-6(1)	51(2)	-10(2)
C(28)	97(3)	52(2)	84(3)	4(2)	81(3)	2(2)
C(29)	70(3)	65(2)	86(3)	11(2)	67(3)	4(2)
C(30)	46(2)	55(2)	57(2)	8(2)	40(2)	4(2)
C(31)	35(1)	20(1)	29(1)	0(1)	23(1)	-3(1)
C(32)	37(2)	25(1)	28(1)	-2(1)	20(1)	-5(1)
C(33)	51(2)	35(1)	28(1)	0(1)	24(1)	-8(1)
C(34)	61(2)	37(2)	47(2)	2(1)	43(2)	-8(1)
C(35)	43(2)	41(2)	43(2)	4(1)	30(2)	-10(1)
C(36)	34(2)	33(1)	30(1)	1(1)	18(1)	-7(1)
C(37)	22(1)	24(1)	23(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
C(38)	26(1)	25(1)	25(1)	-3(1)	18(1)	-8(1)
N(5A)	21(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	15(1)	-1(1)
N(6A)	22(1)	24(1)	23(1)	-1(1)	15(1)	-2(1)
B(13A)	23(1)	23(1)	21(1)	0(1)	14(1)	1(1)
B(14A)	32(1)	25(1)	35(1)	-3(1)	26(1)	-4(1)
B(15A)	28(1)	37(2)	30(1)	7(1)	21(1)	6(1)
B(16A)	32(1)	40(2)	38(2)	-16(1)	27(1)	-11(1)
B(17A)	37(2)	24(1)	54(2)	7(1)	35(2)	4(1)
B(18A)	23(1)	44(2)	23(1)	2(1)	15(1)	3(1)
C(39A)	22(1)	25(1)	21(1)	4(1)	14(1)	1(1)
C(40A)	25(1)	21(1)	21(1)	3(1)	16(1)	0(1)
C(41A)	24(1)	29(1)	26(1)	0(1)	16(1)	-3(1)
C(42A)	24(1)	36(1)	30(1)	2(1)	18(1)	-4(1)
C(43A)	28(1)	38(1)	37(2)	5(1)	24(1)	4(1)
C(44A)	27(1)	29(1)	26(1)	0(1)	17(1)	1(1)
C(45A)	20(1)	23(1)	30(1)	-3(1)	17(1)	0(1)
C(46A)	24(1)	30(1)	38(2)	3(1)	11(1)	2(1)
C(47A)	31(2)	22(1)	76(2)	-1(1)	20(2)	4(1)
C(48A)	30(2)	34(2)	67(2)	-23(1)	26(2)	-7(1)
C(49A)	36(2)	45(2)	35(2)	-16(1)	22(1)	-10(1)
C(50A)	31(1)	33(1)	29(1)	-3(1)	20(1)	-4(1)
C(51A)	29(1)	27(1)	28(1)	-8(1)	21(1)	-9(1)
C(52A)	61(2)	25(1)	45(2)	0(1)	44(2)	-3(1)
C(53A)	101(3)	26(1)	78(2)	-7(1)	79(3)	-9(2)
C(54A)	91(3)	40(2)	89(3)	-38(2)	77(3)	-37(2)
C(55A)	50(2)	72(2)	49(2)	-37(2)	37(2)	-28(2)
C(56A)	34(2)	49(2)	33(2)	-13(1)	22(1)	-10(1)
C(57A)	21(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	12(1)	-2(1)
Cl(1)	85(2)	161(3)	137(2)	22(2)	82(2)	30(2)

Cl(2A)	80(2)	166(3)	93(2)	52(2)	59(2)	45(2)
Cl(2B)	80(2)	166(3)	93(2)	52(2)	59(2)	45(2)
C(58)	106(6)	133(7)	81(5)	-6(5)	76(5)	25(5)
Cl(3)	141(2)	75(1)	85(2)	17(1)	83(2)	20(1)
Cl(4)	101(2)	124(2)	83(2)	10(2)	66(2)	-29(2)
C(59)	56(6)	194(16)	152(13)	-3(12)	-24(7)	25(9)
Cl(5)	199(3)	48(1)	264(4)	0	210(4)	0
Cl(6)	61(1)	55(1)	122(2)	0	54(1)	0
C(60)	42(5)	69(5)	84(5)	2(6)	52(4)	5(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal4.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6354	5420	6438	38
H(4)	6066	5654	4940	35
H(5)	7142	6113	5295	37
H(6)	8090	6163	7000	41
H(7)	7609	5722	7702	44
H(8)	6634	6440	7271	42
H(9)	5681	6402	5561	36
H(10)	6172	6826	4860	33
H(11)	7414	7137	6132	38
H(12)	7696	6906	7618	44
H(3A)	8717	4202	6843	47
H(4A)	8449	3345	6275	53
H(5A)	7455	3059	5459	54
H(6A)	6699	3621	5181	45
H(8A)	6269	4443	6171	43
H(9A)	5243	4277	5365	55
H(10A)	4663	4256	4006	55
H(11A)	5094	4438	3462	50
H(12A)	6114	4643	4258	40
H(14)	8467	5433	6220	59
H(15)	9403	5840	7039	73
H(16)	9959	5848	8386	71
H(17)	9557	5467	8907	66
H(18)	8621	5060	8089	51
H(21)	5986	8924	5165	40
H(22)	5513	9502	5452	45
H(23)	5358	9236	6286	50
H(24)	5628	8375	6838	45
H(26)	6922	7545	8088	56
H(27)	6773	7147	8900	67
H(28)	5885	6724	8360	73
H(29)	5124	6673	7008	73
H(30)	5256	7095	6198	57
H(32)	5657	7830	4244	37
H(33)	5874	8015	3435	47
H(34)	6842	8252	3975	50
H(35)	7592	8321	5330	49
H(36)	7368	8168	6141	41
H(14A)	4798	7230	2947	33
H(15A)	3985	6861	1311	36
H(16A)	3989	5684	1299	40
H(17A)	4792	5316	2948	41
H(18A)	5267	6281	3939	36
H(41A)	2450	5393	1831	32
H(42A)	1934	5801	2179	36
H(43A)	2234	6623	2812	37
H(44A)	3076	7064	3135	33
H(46A)	3532	7637	2329	45
H(47A)	3953	8426	3055	65
H(48A)	4743	8388	4390	57
H(49A)	5080	7560	5021	47
H(50A)	4645	6766	4301	36
H(52A)	3928	4908	2768	45
H(53A)	3676	4081	2135	63
H(54A)	2964	4030	782	71
H(55A)	2493	4804	53	64
H(56A)	2731	5638	667	45
H(58A)	6276	2027	5621	114
H(58B)	6615	2570	5732	114
H(58C)	6621	2341	5965	114
H(58D)	6151	1951	5278	114
H(59A)	8201	5363	9099	244
H(59B)	8326	5852	9648	244
H(59C)	8213	5539	9391	0
H(59D)	8371	5125	9004	0
H(59E)	8467	5680	10227	54
H(59F)	9169	5728	10722	54
H(60A)	9758	3778	6479	68
H(60B)	9214	3778	6491	68

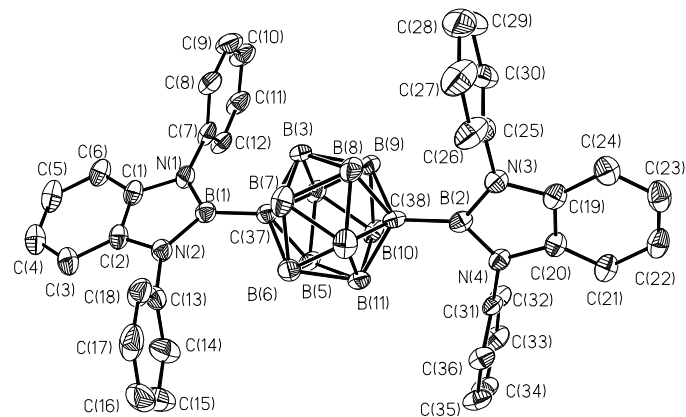


Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal5.

Identification code	jakal5
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₄ H ₃₃ B ₁₁ N ₂
Formula weight	468.43
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a
Unit cell dimensions	a = 8.94210(10) Å alpha = 90 deg. b = 18.1282(3) Å beta = 90 deg. c = 32.8942(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	5332.29(13) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.167 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.061 mm ⁻¹
F(000)	1968
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.20 x 0.08 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.92 to 27.48 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -23<=k<=23, -42<=l<=42
Reflections collected / unique	40291 / 6108 [R(int) = 0.055]
Completeness to theta = 27.48	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9951 and 0.9818
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6108 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1076 [4475]
R indices (all data)	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1170
Largest diff. peak and hole	0.291 and -0.227 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal5. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3321(1)	5135(1)	3760(1)	20(1)
N(2)	3449(1)	4407(1)	4332(1)	18(1)
B(1)	3971(2)	4469(1)	3920(1)	20(1)
B(2)	5708(2)	4113(1)	3207(1)	24(1)
B(3)	4243(2)	3453(1)	3271(1)	27(1)
B(4)	4578(2)	2980(1)	3733(1)	25(1)
B(5)	6255(2)	3350(1)	3950(1)	23(1)
B(6)	7736(2)	3130(1)	3612(1)	26(1)
B(7)	7414(2)	3614(1)	3152(1)	26(1)
B(8)	5741(2)	3266(1)	2932(1)	31(1)
B(9)	5043(2)	2555(1)	3263(1)	31(1)
B(10)	6280(2)	2490(1)	3687(1)	30(1)
B(11)	6994(2)	2660(1)	3189(1)	32(1)
C(1)	2505(1)	5477(1)	4072(1)	19(1)
C(2)	2573(1)	5034(1)	4419(1)	18(1)
C(3)	1827(2)	5226(1)	4772(1)	21(1)
C(4)	1022(2)	5886(1)	4771(1)	24(1)
C(5)	955(2)	6327(1)	4425(1)	24(1)
C(6)	1687(1)	6129(1)	4068(1)	22(1)
C(7)	3332(2)	5468(1)	3364(1)	21(1)
C(8)	4224(2)	6084(1)	3288(1)	26(1)

C(9)	4232(2)	6391(1)	2901(1)	34(1)
C(10)	3366(2)	6090(1)	2595(1)	37(1)
C(11)	2450(2)	5496(1)	2676(1)	34(1)
C(12)	2423(2)	5186(1)	3061(1)	26(1)
C(13)	3607(1)	3871(1)	4655(1)	18(1)
C(14)	2557(2)	3313(1)	4697(1)	23(1)
C(15)	2632(2)	2839(1)	5029(1)	26(1)
C(16)	3749(2)	2922(1)	5317(1)	26(1)
C(17)	4795(2)	3480(1)	5275(1)	24(1)
C(18)	4718(2)	3957(1)	4945(1)	21(1)
C(19)	5006(2)	3897(1)	3683(1)	21(1)
C(20)	6934(2)	3999(1)	3612(1)	22(1)
C(21)	7805(2)	4685(1)	3782(1)	24(1)
C(22)	9273(2)	4424(1)	3977(1)	34(1)
C(23)	6934(2)	5105(1)	4110(1)	28(1)
C(24)	8191(2)	5235(1)	3443(1)	29(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jakal5.

N(1)-C(1)	1.4037(17)
N(1)-C(7)	1.4362(18)
N(1)-B(1)	1.4404(19)
N(2)-C(2)	1.4091(16)
N(2)-B(1)	1.438(2)
N(2)-C(13)	1.4454(17)
B(1)-C(19)	1.595(2)
B(2)-C(19)	1.730(2)
B(2)-C(20)	1.736(2)
B(2)-B(8)	1.781(2)
B(2)-B(7)	1.783(2)
B(2)-B(3)	1.786(2)
B(2)-H(2)	1.074(14)
B(3)-C(19)	1.718(2)
B(3)-B(4)	1.772(3)
B(3)-B(8)	1.774(2)
B(3)-B(9)	1.778(2)
B(3)-H(3)	1.095(16)
B(4)-C(19)	1.714(2)
B(4)-B(10)	1.769(2)
B(4)-B(9)	1.776(3)
B(4)-B(5)	1.791(2)
B(4)-H(4)	1.085(15)
B(5)-C(20)	1.729(2)
B(5)-C(19)	1.732(2)
B(5)-B(6)	1.775(2)
B(5)-B(10)	1.784(2)
B(5)-H(5)	1.085(16)
B(6)-C(20)	1.730(2)
B(6)-B(11)	1.761(3)
B(6)-B(10)	1.761(2)
B(6)-B(7)	1.773(3)
B(6)-H(6)	1.085(16)
B(7)-C(20)	1.720(2)
B(7)-B(11)	1.775(2)
B(7)-B(8)	1.777(2)
B(7)-H(7)	1.087(16)
B(8)-B(11)	1.783(3)
B(8)-B(9)	1.799(3)
B(8)-H(8)	1.127(17)
B(9)-B(11)	1.772(3)
B(9)-B(10)	1.783(3)
B(9)-H(9)	1.081(15)
B(10)-B(11)	1.783(3)
B(10)-H(10)	1.116(15)
B(11)-H(11)	1.108(17)
C(1)-C(6)	1.3904(18)
C(1)-C(2)	1.3975(19)
C(2)-C(3)	1.3844(19)
C(3)-C(4)	1.3952(19)
C(4)-C(5)	1.394(2)
C(5)-C(6)	1.391(2)
C(7)-C(12)	1.384(2)
C(7)-C(8)	1.3949(19)
C(8)-C(9)	1.390(2)
C(9)-C(10)	1.382(2)
C(10)-C(11)	1.379(2)
C(11)-C(12)	1.385(2)
C(13)-C(18)	1.3859(19)
C(13)-C(14)	1.3864(18)
C(14)-C(15)	1.392(2)
C(15)-C(16)	1.384(2)
C(16)-C(17)	1.385(2)
C(17)-C(18)	1.3898(19)
C(19)-C(20)	1.7497(19)
C(20)-C(21)	1.5710(19)
C(21)-C(23)	1.533(2)
C(21)-C(24)	1.534(2)
C(21)-C(22)	1.536(2)

C(1)-N(1)-C(7)	118.81(11)
C(1)-N(1)-B(1)	108.15(12)
C(7)-N(1)-B(1)	133.02(12)
C(2)-N(2)-B(1)	107.98(11)
C(2)-N(2)-C(13)	116.58(11)
B(1)-N(2)-C(13)	135.44(11)
N(2)-B(1)-N(1)	106.25(12)
N(2)-B(1)-C(19)	126.84(12)
N(1)-B(1)-C(19)	126.87(14)
C(19)-B(2)-C(20)	60.64(9)
C(19)-B(2)-B(8)	105.67(12)
C(20)-B(2)-B(8)	106.00(12)
C(19)-B(2)-B(7)	106.75(12)
C(20)-B(2)-B(7)	58.49(9)
B(8)-B(2)-B(7)	59.80(10)
C(19)-B(2)-B(3)	58.47(9)
C(20)-B(2)-B(3)	107.11(12)
B(8)-B(2)-B(3)	59.63(10)
B(7)-B(2)-B(3)	107.46(12)
C(19)-B(2)-H(2)	118.8(8)
C(20)-B(2)-H(2)	118.5(8)
B(8)-B(2)-H(2)	127.8(8)
B(7)-B(2)-H(2)	123.6(8)
B(3)-B(2)-H(2)	123.6(8)
C(19)-B(3)-B(4)	58.81(9)
C(19)-B(3)-B(8)	106.52(12)
B(4)-B(3)-B(8)	108.59(13)
C(19)-B(3)-B(9)	106.26(12)
B(4)-B(3)-B(9)	60.05(10)
B(8)-B(3)-B(9)	60.87(10)
C(19)-B(3)-B(2)	59.13(9)
B(4)-B(3)-B(2)	107.49(12)
B(8)-B(3)-B(2)	60.05(9)
B(9)-B(3)-B(2)	108.45(12)
C(19)-B(3)-H(3)	117.3(8)
B(4)-B(3)-H(3)	120.5(9)
B(8)-B(3)-H(3)	125.8(9)
B(9)-B(3)-H(3)	127.2(8)
B(2)-B(3)-H(3)	118.7(8)
C(19)-B(4)-B(10)	106.62(11)
C(19)-B(4)-B(3)	59.03(9)
B(10)-B(4)-B(3)	108.30(13)
C(19)-B(4)-B(9)	106.49(12)
B(10)-B(4)-B(9)	60.38(10)
B(3)-B(4)-B(9)	60.14(10)
C(19)-B(4)-B(5)	59.18(9)
B(10)-B(4)-B(5)	60.14(9)
B(3)-B(4)-B(5)	107.56(12)
B(9)-B(4)-B(5)	108.23(12)
C(19)-B(4)-H(4)	115.4(7)
B(10)-B(4)-H(4)	127.4(7)
B(3)-B(4)-H(4)	119.7(8)
B(9)-B(4)-H(4)	128.5(8)
B(5)-B(4)-H(4)	118.3(8)
C(20)-B(5)-C(19)	60.72(8)
C(20)-B(5)-B(6)	59.16(9)
C(19)-B(5)-B(6)	106.97(12)
C(20)-B(5)-B(10)	106.09(12)
C(19)-B(5)-B(10)	105.19(12)
B(6)-B(5)-B(10)	59.32(9)
C(20)-B(5)-B(4)	107.02(12)
C(19)-B(5)-B(4)	58.19(9)
B(6)-B(5)-B(4)	106.93(12)
B(10)-B(5)-B(4)	59.32(9)
C(20)-B(5)-H(5)	119.8(8)
C(19)-B(5)-H(5)	118.8(8)
B(6)-B(5)-H(5)	124.9(8)
B(10)-B(5)-H(5)	127.2(8)
B(4)-B(5)-H(5)	122.3(8)
C(20)-B(6)-B(11)	106.49(12)
C(20)-B(6)-B(10)	107.05(11)
B(11)-B(6)-B(10)	60.81(10)
C(20)-B(6)-B(7)	58.77(9)
B(11)-B(6)-B(7)	60.30(10)
C(20)-B(6)-B(7)	108.97(13)
C(20)-B(6)-B(5)	59.10(9)
B(11)-B(6)-B(5)	108.78(12)
B(10)-B(6)-B(5)	60.59(9)
B(7)-B(6)-B(5)	107.58(11)
C(20)-B(6)-H(6)	116.9(8)
B(11)-B(6)-H(6)	127.1(8)
B(10)-B(6)-H(6)	125.8(8)
B(7)-B(6)-H(6)	120.1(8)
B(5)-B(6)-H(6)	118.5(9)
C(20)-B(7)-B(6)	59.37(9)
C(20)-B(7)-B(11)	106.33(12)
B(6)-B(7)-B(11)	59.50(10)
C(20)-B(7)-B(8)	106.92(12)
B(6)-B(7)-B(8)	107.94(12)
B(11)-B(7)-B(8)	60.27(10)

C(20)-B(7)-B(2)	59.39(9)
B(6)-B(7)-B(2)	107.62(12)
B(11)-B(7)-B(2)	107.82(12)
B(8)-B(7)-B(2)	60.06(9)
C(20)-B(7)-H(7)	117.6(8)
B(6)-B(7)-H(7)	120.9(8)
B(11)-B(7)-H(7)	127.0(8)
B(8)-B(7)-H(7)	125.4(8)
B(2)-B(7)-H(7)	119.2(8)
B(3)-B(8)-B(7)	108.27(12)
B(3)-B(8)-B(2)	60.32(10)
B(7)-B(8)-B(2)	60.14(9)
B(3)-B(8)-B(11)	107.14(13)
B(7)-B(8)-B(11)	59.81(10)
B(2)-B(8)-B(11)	107.52(13)
B(3)-B(8)-B(9)	59.67(10)
B(7)-B(8)-B(9)	107.51(13)
B(2)-B(8)-B(9)	107.72(13)
B(11)-B(8)-B(9)	59.29(10)
B(3)-B(8)-H(8)	119.9(8)
B(7)-B(8)-H(8)	121.4(8)
B(2)-B(8)-H(8)	118.3(8)
B(11)-B(8)-H(8)	125.6(8)
B(9)-B(8)-H(8)	124.4(8)
B(11)-B(9)-B(4)	107.67(13)
B(11)-B(9)-B(3)	107.46(12)
B(4)-B(9)-B(3)	59.81(10)
B(11)-B(9)-B(10)	60.19(11)
B(4)-B(9)-B(10)	59.62(10)
B(3)-B(9)-B(10)	107.44(12)
B(11)-B(9)-B(8)	59.90(10)
B(4)-B(9)-B(8)	107.29(12)
B(3)-B(9)-B(8)	59.46(10)
B(10)-B(9)-B(8)	107.74(12)
B(11)-B(9)-H(9)	123.2(8)
B(4)-B(9)-H(9)	120.7(8)
B(3)-B(9)-H(9)	121.3(8)
B(10)-B(9)-H(9)	121.8(8)
B(8)-B(9)-H(9)	123.0(8)
B(6)-B(10)-B(4)	108.51(11)
B(6)-B(10)-B(11)	59.57(10)
B(4)-B(10)-B(11)	107.50(13)
B(6)-B(10)-B(9)	107.83(13)
B(4)-B(10)-B(9)	60.00(10)
B(11)-B(10)-B(9)	59.60(11)
B(6)-B(10)-B(5)	60.09(9)
B(4)-B(10)-B(5)	60.54(9)
B(11)-B(10)-B(5)	107.41(12)
B(9)-B(10)-B(5)	108.26(12)
B(6)-B(10)-H(10)	119.6(8)
B(4)-B(10)-H(10)	121.8(8)
B(11)-B(10)-H(10)	123.8(8)
B(9)-B(10)-H(10)	124.6(8)
B(5)-B(10)-H(10)	118.9(8)
B(6)-B(11)-B(9)	108.35(13)
B(6)-B(11)-B(7)	60.20(10)
B(9)-B(11)-B(7)	108.80(12)
B(6)-B(11)-B(10)	59.61(10)
B(9)-B(11)-B(10)	60.21(10)
B(7)-B(11)-B(10)	107.94(12)
B(6)-B(11)-B(8)	108.21(12)
B(9)-B(11)-B(8)	60.80(11)
B(7)-B(11)-B(8)	59.92(10)
B(10)-B(11)-B(8)	108.46(12)
B(6)-B(11)-H(11)	119.5(9)
B(9)-B(11)-H(11)	123.8(8)
B(7)-B(11)-H(11)	119.4(8)
B(10)-B(11)-H(11)	122.6(9)
B(8)-B(11)-H(11)	122.2(9)
C(6)-C(1)-C(2)	121.27(12)
C(6)-C(1)-N(1)	129.93(13)
C(2)-C(1)-N(1)	108.77(11)
C(3)-C(2)-C(1)	121.28(12)
C(3)-C(2)-N(2)	129.94(12)
C(1)-C(2)-N(2)	108.76(12)
C(2)-C(3)-C(4)	117.56(13)
C(5)-C(4)-C(3)	121.12(13)
C(6)-C(5)-C(4)	121.33(13)
C(1)-C(6)-C(5)	117.42(13)
C(12)-C(7)-C(8)	120.15(14)
C(12)-C(7)-N(1)	119.60(12)
C(8)-C(7)-N(1)	120.23(13)
C(9)-C(8)-C(7)	119.21(14)
C(10)-C(9)-C(8)	120.34(14)
C(11)-C(10)-C(9)	120.09(15)
C(10)-C(11)-C(12)	120.22(15)
C(7)-C(12)-C(11)	119.90(14)
C(18)-C(13)-C(14)	119.93(13)
C(18)-C(13)-N(2)	119.92(11)
C(14)-C(13)-N(2)	119.84(12)
C(13)-C(14)-C(15)	119.79(13)

C(16)-C(15)-C(14)	120.22(13)
C(15)-C(16)-C(17)	119.96(13)
C(16)-C(17)-C(18)	119.95(13)
C(13)-C(18)-C(17)	120.15(12)
B(1)-C(19)-B(4)	116.97(11)
B(1)-C(19)-B(3)	117.42(11)
B(4)-C(19)-B(3)	62.16(10)
B(1)-C(19)-B(2)	120.42(11)
B(4)-C(19)-B(2)	112.82(11)
B(3)-C(19)-B(2)	62.40(9)
B(1)-C(19)-B(5)	119.85(12)
B(4)-C(19)-B(5)	62.63(9)
B(3)-C(19)-B(5)	112.85(11)
B(2)-C(19)-B(5)	110.75(11)
B(1)-C(19)-C(20)	124.69(11)
B(4)-C(19)-C(20)	109.61(10)
B(3)-C(19)-C(20)	109.58(11)
B(2)-C(19)-C(20)	59.84(9)
B(5)-C(19)-C(20)	59.56(8)
C(21)-C(20)-B(7)	120.70(11)
C(21)-C(20)-B(5)	118.91(12)
B(7)-C(20)-B(5)	112.22(11)
C(21)-C(20)-B(6)	121.00(11)
B(7)-C(20)-B(6)	61.85(10)
B(5)-C(20)-B(6)	61.74(9)
C(21)-C(20)-B(2)	119.44(11)
B(7)-C(20)-B(2)	62.12(9)
B(5)-C(20)-B(2)	110.62(11)
B(6)-C(20)-B(2)	111.77(11)
C(21)-C(20)-C(19)	121.63(11)
B(7)-C(20)-C(19)	108.72(11)
B(5)-C(20)-C(19)	59.72(8)
B(6)-C(20)-C(19)	108.20(10)
B(2)-C(20)-C(19)	59.52(9)
C(23)-C(21)-C(24)	107.61(12)
C(23)-C(21)-C(22)	107.00(13)
C(24)-C(21)-C(22)	108.16(12)
C(23)-C(21)-C(20)	113.08(11)
C(24)-C(21)-C(20)	111.61(12)
C(22)-C(21)-C(20)	109.18(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal5. 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)	20(1)	20(1)	19(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(2)	18(1)	17(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
B(1)	17(1)	21(1)	23(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
B(2)	24(1)	29(1)	20(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
B(3)	25(1)	30(1)	26(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
B(4)	24(1)	18(1)	33(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
B(5)	22(1)	20(1)	27(1)	1(1)	2(1)	2(1)
B(6)	22(1)	22(1)	33(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
B(7)	24(1)	27(1)	26(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
B(8)	29(1)	34(1)	29(1)	-10(1)	2(1)	-3(1)
B(9)	28(1)	29(1)	37(1)	-11(1)	4(1)	-2(1)
B(10)	28(1)	21(1)	40(1)	-4(1)	6(1)	1(1)
B(11)	29(1)	30(1)	38(1)	-9(1)	7(1)	0(1)
C(1)	16(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(2)	15(1)	16(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(3)	20(1)	21(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(4)	21(1)	23(1)	26(1)	-5(1)	3(1)	0(1)
C(5)	22(1)	18(1)	32(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
C(6)	20(1)	19(1)	25(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C(7)	20(1)	22(1)	22(1)	3(1)	1(1)	4(1)
C(8)	23(1)	25(1)	31(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	32(1)	29(1)	41(1)	13(1)	5(1)	-1(1)
C(10)	42(1)	44(1)	25(1)	12(1)	1(1)	5(1)
C(11)	34(1)	43(1)	24(1)	2(1)	-6(1)	3(1)
C(12)	23(1)	29(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(13)	19(1)	17(1)	18(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(14)	20(1)	25(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(15)	27(1)	21(1)	30(1)	2(1)	4(1)	-5(1)
C(16)	31(1)	22(1)	24(1)	5(1)	3(1)	4(1)
C(17)	23(1)	26(1)	23(1)	0(1)	-3(1)	3(1)
C(18)	20(1)	18(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(19)	19(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(20)	18(1)	23(1)	25(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(21)	22(1)	25(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-5(1)
C(22)	25(1)	32(1)	46(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
C(23)	28(1)	28(1)	29(1)	-5(1)	0(1)	-7(1)
C(24)	32(1)	26(1)	30(1)	0(1)	3(1)	-6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal5.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5534(16)	4659(8)	3090(5)	22(4)
H(3)	3104(18)	3607(8)	3183(5)	34(4)
H(4)	3649(16)	2857(7)	3935(5)	23(4)
H(5)	6381(16)	3438(8)	4274(5)	28(4)
H(6)	8861(18)	3085(8)	3733(5)	33(4)
H(7)	8334(17)	3864(8)	2985(5)	29(4)
H(8)	5548(18)	3284(8)	2594(5)	37(4)
H(9)	4418(16)	2084(8)	3154(4)	25(4)
H(10)	6499(17)	1974(8)	3862(5)	31(4)
H(11)	7698(18)	2256(9)	3024(5)	39(5)
H(3A)	1860	4921	5007	25
H(4A)	512	6037	5011	28
H(5A)	396	6773	4432	29
H(6A)	1631	6427	3831	26
H(8A)	4819	6291	3498	31
H(9A)	4835	6811	2846	41
H(10A)	3401	6292	2329	44
H(11A)	1837	5298	2467	41
H(12)	1781	4781	3117	31
H(14)	1789	3255	4500	27
H(15)	1913	2456	5059	31
H(16)	3799	2596	5543	31
H(17)	5565	3537	5471	28
H(18)	5429	4344	4918	25
H(22A)	9905	4393	3770	51
H(22B)	9052	4064	4391	51
H(22C)	9797	4847	4095	51
H(23A)	7565	5497	4222	42
H(23B)	6647	4763	4327	42
H(23C)	6034	5322	3990	42
H(24A)	7268	5445	3332	44
H(24B)	8738	4980	3227	44
H(24C)	8815	5631	3555	44

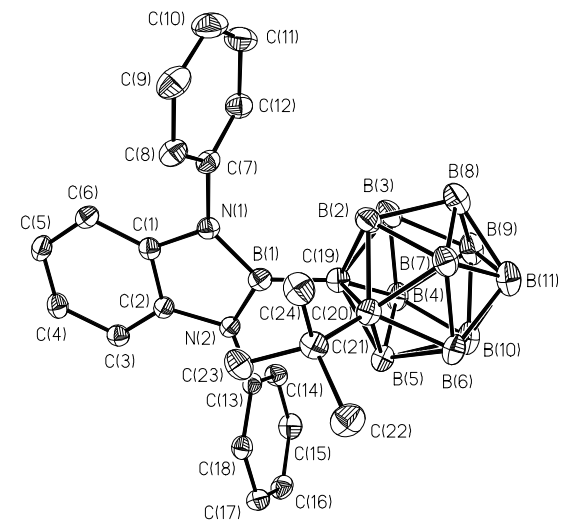


Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal6.

Identification code	jakal6
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ Br N ₂
Formula weight	461.24
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 29.9617(19) Å alpha = 90 deg. b = 8.7549(5) Å beta = 103.214(2) deg. c = 37.433(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	9559.1(10) Å ³
Z, Calculated density	16, 1.282 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.434 mm ⁻¹
F(000)	3840
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.19 x 0.08 mm ³ , colourless fragment
Theta range for data collection	1.51 to 69.76 deg.
Index ranges	-35<h<=34, -10<k<=10, -45<l<=45
Reflections collected / unique	307958 / 17786 [R(int) = 0.0314]
Completeness to theta = 69.76	98.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8328 and 0.6104
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17786 / 0 / 1113
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0870 [17436]
R indices (all data)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0875
Largest diff. peak and hole	1.208 and -1.158 e.Å ⁻³
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	833(1)	6573(1)	3506(1)	31(1)
N(1)	1212(1)	7157(2)	4296(1)	20(1)
N(2)	1512(1)	8766(2)	3926(1)	21(1)
B(1)	1201(1)	7551(2)	3927(1)	22(1)
C(1)	1533(1)	8119(2)	4519(1)	19(1)
C(2)	1716(1)	9094(2)	4294(1)	20(1)
C(3)	2048(1)	10152(2)	4442(1)	22(1)
C(4)	2201(1)	10244(2)	4822(1)	23(1)
C(5)	2014(1)	9280(2)	5050(1)	23(1)
C(6)	1679(1)	8207(2)	4898(1)	21(1)
C(7)	2570(1)	11376(2)	4984(1)	32(1)
C(8)	2174(1)	9395(2)	5460(1)	31(1)
C(9)	965(1)	5967(2)	4430(1)	20(1)
C(10)	519(1)	6249(2)	4466(1)	25(1)
C(11)	272(1)	5030(3)	4564(1)	29(1)
C(12)	459(1)	3581(2)	4625(1)	28(1)
C(13)	910(1)	3357(2)	4600(1)	26(1)
C(14)	1169(1)	4538(2)	4502(1)	22(1)
C(15)	306(1)	7802(3)	4391(1)	40(1)
C(16)	173(1)	2262(3)	4703(1)	42(1)
C(17)	1652(1)	4278(2)	4464(1)	31(1)
C(18)	1611(1)	9621(2)	3627(1)	21(1)
C(19)	1924(1)	9049(2)	3440(1)	26(1)

C(20)	2010(1)	9906(3)	3148(1)	33(1)
C(21)	1800(1)	11302(3)	3051(1)	34(1)
C(22)	1494(1)	11843(2)	3247(1)	31(1)
C(23)	1390(1)	11021(2)	3535(1)	24(1)
C(24)	2162(1)	7551(3)	3543(1)	39(1)
C(25)	1900(1)	12208(4)	2737(1)	56(1)
C(26)	1045(1)	11607(3)	3736(1)	34(1)
Br(2)	4099(1)	1017(1)	4056(1)	30(1)
N(3)	3489(1)	3261(2)	3583(1)	21(1)
N(4)	3781(1)	1464(2)	3249(1)	22(1)
B(2)	3780(1)	1968(2)	3610(1)	23(1)
C(27)	3305(1)	3513(2)	3208(1)	21(1)
C(28)	3483(1)	2428(2)	3005(1)	21(1)
C(29)	3349(1)	2410(2)	2625(1)	23(1)
C(30)	3033(1)	3494(2)	2449(1)	23(1)
C(31)	2853(1)	4574(2)	2655(1)	22(1)
C(32)	2989(1)	4579(2)	3037(1)	22(1)
C(33)	2881(1)	3489(2)	2037(1)	27(1)
C(34)	2506(1)	5734(2)	2465(1)	29(1)
C(35)	3373(1)	4243(2)	3855(1)	20(1)
C(36)	2979(1)	3943(2)	3979(1)	28(1)
C(37)	2865(1)	4942(3)	4234(1)	36(1)
C(38)	3125(1)	6216(3)	4358(1)	37(1)
C(39)	3511(1)	6493(2)	4224(1)	33(1)
C(40)	3646(1)	5516(2)	3975(1)	25(1)
C(41)	2688(1)	2577(3)	3842(1)	45(1)
C(42)	2996(1)	7282(4)	4635(1)	61(1)
C(43)	4080(1)	5806(3)	3851(1)	37(1)
C(44)	4007(1)	190(2)	3129(1)	23(1)
C(45)	4449(1)	357(2)	3078(1)	28(1)
C(46)	4663(1)	-917(2)	2971(1)	32(1)
C(47)	4452(1)	-2324(2)	2916(1)	30(1)
C(48)	4004(1)	-2441(2)	2956(1)	33(1)
C(49)	3776(1)	-1199(2)	3063(1)	29(1)
C(50)	4696(1)	1855(3)	3147(1)	49(1)
C(51)	4768(1)	-3698(3)	32821(1)	43(1)
C(52)	3295(1)	-1355(3)	3115(1)	47(1)
Br(3)	5178(1)	9135(1)	4027(1)	34(1)
N(5)	6114(1)	8831(2)	3895(1)	23(1)
N(6)	5953(1)	6973(2)	4279(1)	22(1)
B(3)	5773(1)	8268(3)	4069(1)	24(1)
C(53)	6500(1)	7892(2)	4002(1)	20(1)
C(54)	6403(1)	6771(2)	4238(1)	20(1)
C(55)	6733(1)	5709(2)	4395(1)	22(1)
C(56)	7160(1)	5747(2)	4304(1)	23(1)
C(57)	7251(1)	6844(2)	4055(1)	22(1)
C(58)	6920(1)	7932(2)	3908(1)	22(1)
C(59)	7525(1)	4631(2)	4483(1)	30(1)
C(60)	7709(1)	6872(2)	3955(1)	28(1)
C(61)	6120(1)	10188(2)	3684(1)	23(1)
C(62)	6045(1)	10087(2)	3302(1)	23(1)
C(63)	6055(1)	11427(2)	3104(1)	25(1)
C(64)	6135(1)	12837(2)	3277(1)	27(1)
C(65)	6216(1)	12889(2)	3656(1)	29(1)
C(66)	6211(1)	11582(2)	3866(1)	27(1)
C(67)	5958(1)	8561(2)	3115(1)	29(1)
C(68)	6142(1)	14277(2)	3057(1)	37(1)
C(69)	6306(1)	11669(3)	4278(1)	37(1)
C(70)	5736(1)	5856(2)	4463(1)	24(1)
C(71)	5847(1)	5786(2)	4844(1)	30(1)
C(72)	5648(1)	4620(3)	5009(1)	42(1)
C(73)	5353(1)	3561(3)	4806(1)	44(1)
C(74)	5242(1)	3690(3)	4429(1)	41(1)
C(75)	5428(1)	4835(2)	4251(1)	30(1)
C(76)	6164(1)	6938(3)	5069(1)	40(1)
C(77)	5160(1)	2269(4)	4994(1)	70(1)
C(78)	5296(1)	4954(3)	3838(1)	40(1)
Br(4)	9800(1)	-265(1)	3434(1)	39(1)
N(7)	8892(1)	177(2)	3613(1)	22(1)
N(8)	9042(1)	1987(2)	3211(1)	23(1)
B(4)	9222(1)	692(3)	3421(1)	25(1)
C(79)	8511(1)	1140(2)	3514(1)	21(1)
C(80)	8601(1)	2237(2)	3268(1)	21(1)
C(81)	8275(1)	3317(2)	3119(1)	22(1)
C(82)	7858(1)	3328(2)	3223(1)	22(1)
C(83)	7768(1)	2242(2)	3474(1)	22(1)
C(84)	8095(1)	1139(2)	3617(1)	21(1)
C(85)	7497(1)	4484(2)	3053(1)	28(1)
C(86)	7314(1)	2236(2)	3580(1)	26(1)
C(87)	8884(1)	-1196(2)	3820(1)	22(1)
C(88)	8794(1)	-2577(2)	3633(1)	27(1)
C(89)	8792(1)	-3904(2)	3833(1)	28(1)
C(90)	8873(1)	-3890(2)	4214(1)	24(1)
C(91)	8952(1)	-2498(2)	4391(1)	24(1)
C(92)	8960(1)	-1135(2)	4202(1)	22(1)
C(93)	8690(1)	-2626(3)	3220(1)	39(1)
C(94)	8862(1)	-5353(2)	4424(1)	33(1)
C(95)	9049(1)	356(2)	4403(1)	31(1)
C(96)	9236(1)	3046(2)	2995(1)	23(1)
C(97)	9548(1)	4139(2)	3172(1)	26(1)
C(98)	9691(1)	5252(2)	2957(1)	29(1)

C(99)	9534(1)	5293(2)	2578(1)	29(1)
C(100)	9235(1)	4162(2)	2411(1)	27(1)
C(101)	9082(1)	3026(2)	2614(1)	25(1)
C(102)	9729(1)	4138(3)	3583(1)	35(1)
C(103)	9688(1)	6551(3)	2357(1)	41(1)
C(104)	8760(1)	1802(3)	2426(1)	33(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka16.

Br(1)-B(1)	1.909(2)
N(1)-C(1)	1.402(2)
N(1)-B(1)	1.417(2)
N(1)-C(9)	1.433(2)
N(2)-C(2)	1.402(2)
N(2)-B(1)	1.414(3)
N(2)-C(18)	1.432(2)
C(1)-C(6)	1.386(2)
C(1)-C(2)	1.397(2)
C(2)-C(3)	1.380(3)
C(3)-C(4)	1.397(3)
C(4)-C(5)	1.403(3)
C(4)-C(7)	1.507(3)
C(5)-C(6)	1.397(3)
C(5)-C(8)	1.505(2)
C(9)-C(14)	1.392(3)
C(9)-C(10)	1.393(3)
C(10)-C(11)	1.395(3)
C(10)-C(15)	1.501(3)
C(11)-C(12)	1.384(3)
C(12)-C(13)	1.390(3)
C(12)-C(16)	1.506(3)
C(13)-C(14)	1.391(3)
C(14)-C(17)	1.504(3)
C(18)-C(19)	1.389(3)
C(18)-C(23)	1.398(3)
C(19)-C(20)	1.398(3)
C(19)-C(24)	1.501(3)
C(20)-C(21)	1.384(3)
C(21)-C(22)	1.384(3)
C(21)-C(25)	1.505(3)
C(22)-C(23)	1.390(3)
C(23)-C(26)	1.499(3)
Br(2)-B(2)	1.912(2)
N(3)-C(27)	1.404(2)
N(3)-B(2)	1.418(3)
N(3)-C(35)	1.433(2)
N(4)-C(28)	1.405(2)
N(4)-B(2)	1.423(3)
N(4)-C(44)	1.429(2)
C(27)-C(32)	1.379(3)
C(27)-C(28)	1.396(3)
C(28)-C(29)	1.387(3)
C(29)-C(30)	1.396(3)
C(30)-C(31)	1.401(3)
C(30)-C(33)	1.508(2)
C(31)-C(32)	1.395(3)
C(31)-C(34)	1.509(3)
C(35)-C(36)	1.390(3)
C(35)-C(40)	1.394(3)
C(36)-C(37)	1.394(3)
C(36)-C(41)	1.499(3)
C(37)-C(38)	1.378(4)
C(38)-C(39)	1.384(3)
C(38)-C(42)	1.510(3)
C(39)-C(40)	1.390(3)
C(40)-C(43)	1.502(3)
C(44)-C(45)	1.388(3)
C(44)-C(49)	1.393(3)
C(45)-C(46)	1.391(3)
C(45)-C(50)	1.499(3)
C(46)-C(47)	1.379(3)
C(47)-C(48)	1.386(3)
C(47)-C(51)	1.512(3)
C(48)-C(49)	1.393(3)
C(49)-C(52)	1.504(3)
Br(3)-B(3)	1.909(2)
N(5)-C(53)	1.400(2)
N(5)-B(3)	1.420(3)
N(5)-C(61)	1.429(2)
N(6)-C(54)	1.402(2)
N(6)-B(3)	1.415(3)
N(6)-C(70)	1.433(2)
C(53)-C(58)	1.383(3)
C(53)-C(54)	1.395(3)
C(54)-C(55)	1.386(3)
C(55)-C(56)	1.396(3)
C(56)-C(57)	1.406(3)
C(56)-C(59)	1.506(3)

C(57)-C(58)	1.394(3)
C(57)-C(60)	1.505(3)
C(61)-C(66)	1.395(3)
C(61)-C(62)	1.397(3)
C(62)-C(63)	1.391(3)
C(62)-C(67)	1.504(3)
C(63)-C(64)	1.389(3)
C(64)-C(65)	1.386(3)
C(64)-C(68)	1.508(3)
C(65)-C(66)	1.390(3)
C(66)-C(69)	1.502(3)
C(70)-C(71)	1.392(3)
C(70)-C(75)	1.395(3)
C(71)-C(72)	1.395(3)
C(71)-C(76)	1.504(3)
C(72)-C(73)	1.384(4)
C(73)-C(74)	1.379(4)
C(73)-C(77)	1.514(3)
C(74)-C(75)	1.390(3)
C(75)-C(78)	1.507(3)
Br(4)-B(4)	1.915(2)
N(7)-C(79)	1.398(2)
N(7)-B(4)	1.421(3)
N(7)-C(87)	1.434(2)
N(8)-C(80)	1.405(2)
N(8)-B(4)	1.414(3)
N(8)-C(96)	1.437(2)
C(79)-C(84)	1.388(3)
C(79)-C(80)	1.397(3)
C(80)-C(81)	1.381(3)
C(81)-C(82)	1.390(3)
C(82)-C(83)	1.407(3)
C(82)-C(85)	1.510(3)
C(83)-C(84)	1.391(3)
C(83)-C(86)	1.502(3)
C(87)-C(88)	1.394(3)
C(87)-C(92)	1.395(3)
C(88)-C(89)	1.384(3)
C(88)-C(93)	1.503(3)
C(89)-C(90)	1.389(3)
C(90)-C(91)	1.382(3)
C(90)-C(94)	1.508(3)
C(91)-C(92)	1.390(3)
C(92)-C(95)	1.500(3)
C(96)-C(97)	1.395(3)
C(96)-C(101)	1.397(3)
C(97)-C(98)	1.391(3)
C(97)-C(102)	1.509(3)
C(98)-C(99)	1.389(3)
C(99)-C(100)	1.385(3)
C(99)-C(103)	1.511(3)
C(100)-C(101)	1.390(3)
C(101)-C(104)	1.505(3)
C(1)-N(1)-B(1)	107.08(15)
C(1)-N(1)-C(9)	124.56(14)
B(1)-N(1)-C(9)	128.30(15)
C(2)-N(2)-B(1)	106.88(14)
C(2)-N(2)-C(18)	122.54(15)
B(1)-N(2)-C(18)	130.53(15)
N(2)-B(1)-N(1)	108.55(16)
N(2)-B(1)-Br(1)	126.19(14)
N(1)-B(1)-Br(1)	125.25(15)
C(6)-C(1)-C(2)	120.49(17)
C(6)-C(1)-N(1)	130.97(16)
C(2)-C(1)-N(1)	108.54(15)
C(3)-C(2)-C(1)	121.01(16)
C(3)-C(2)-N(2)	130.04(16)
C(1)-C(2)-N(2)	108.94(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.00(17)
C(3)-C(4)-C(5)	120.13(17)
C(3)-C(4)-C(7)	119.10(17)
C(5)-C(4)-C(7)	120.77(17)
C(6)-C(5)-C(4)	120.45(16)
C(6)-C(5)-C(8)	119.49(17)
C(4)-C(5)-C(8)	120.06(17)
C(1)-C(6)-C(5)	118.91(16)
C(14)-C(9)-C(10)	122.00(15)
C(14)-C(9)-N(1)	118.72(16)
C(10)-C(9)-N(1)	119.18(17)
C(9)-C(10)-C(11)	117.84(18)
C(9)-C(10)-C(15)	121.18(18)
C(11)-C(10)-C(15)	120.96(18)
C(12)-C(11)-C(10)	121.70(18)
C(11)-C(12)-C(13)	118.78(18)
C(11)-C(12)-C(16)	120.52(19)
C(13)-C(12)-C(16)	120.7(2)
C(12)-C(13)-C(14)	121.46(18)
C(13)-C(14)-C(9)	118.15(17)
C(13)-C(14)-C(17)	121.24(18)
C(9)-C(14)-C(17)	120.59(17)

C(19)-C(18)-C(23) 121.86(17)
 C(19)-C(18)-N(2) 119.43(17)
 C(23)-C(18)-N(2) 118.70(16)
 C(18)-C(19)-C(20) 117.99(19)
 C(18)-C(19)-C(24) 121.35(18)
 C(20)-C(19)-C(24) 120.66(19)
 C(21)-C(20)-C(19) 121.6(2)
 C(20)-C(21)-C(22) 118.76(18)
 C(20)-C(21)-C(25) 120.6(2)
 C(22)-C(21)-C(25) 120.6(2)
 C(21)-C(22)-C(23) 121.9(2)
 C(22)-C(23)-C(18) 117.90(18)
 C(22)-C(23)-C(26) 120.90(19)
 C(18)-C(23)-C(26) 121.19(17)
 C(27)-N(3)-B(2) 106.89(15)
 C(27)-N(3)-C(35) 120.83(15)
 B(2)-N(3)-C(35) 132.28(15)
 C(28)-N(4)-B(2) 107.01(15)
 C(28)-N(4)-C(44) 122.58(15)
 B(2)-N(4)-C(44) 130.32(15)
 N(3)-B(2)-N(4) 108.39(16)
 N(3)-B(2)-Br(2) 125.92(15)
 N(4)-B(2)-Br(2) 125.66(15)
 C(32)-C(27)-C(28) 120.93(16)
 C(32)-C(27)-N(3) 129.93(17)
 C(28)-C(27)-N(3) 109.11(16)
 C(29)-C(28)-C(27) 120.66(17)
 C(29)-C(28)-N(4) 130.74(17)
 C(27)-C(28)-N(4) 108.59(15)
 C(28)-C(29)-C(30) 118.78(17)
 C(29)-C(30)-C(31) 120.34(16)
 C(29)-C(30)-C(33) 119.65(17)
 C(31)-C(30)-C(33) 120.01(17)
 C(32)-C(31)-C(30) 120.40(17)
 C(32)-C(31)-C(34) 119.20(17)
 C(30)-C(31)-C(34) 120.40(16)
 C(27)-C(32)-C(31) 118.89(17)
 C(36)-C(35)-C(40) 121.49(17)
 C(36)-C(35)-N(3) 119.04(17)
 C(40)-C(35)-N(3) 119.39(16)
 C(35)-C(36)-C(37) 118.1(2)
 C(35)-C(36)-C(41) 120.54(19)
 C(37)-C(36)-C(41) 121.40(19)
 C(38)-C(37)-C(36) 122.0(2)
 C(37)-C(38)-C(39) 118.39(19)
 C(37)-C(38)-C(42) 121.2(2)
 C(39)-C(38)-C(42) 120.4(2)
 C(38)-C(39)-C(40) 121.9(2)
 C(39)-C(40)-C(35) 118.13(18)
 C(39)-C(40)-C(43) 120.57(19)
 C(35)-C(40)-C(43) 121.27(18)
 C(45)-C(44)-C(49) 121.28(18)
 C(45)-C(44)-N(4) 119.71(17)
 C(49)-C(44)-N(4) 119.01(17)
 C(44)-C(45)-C(46) 118.24(19)
 C(44)-C(45)-C(50) 121.17(18)
 C(46)-C(45)-C(50) 120.58(19)
 C(47)-C(46)-C(45) 122.2(2)
 C(46)-C(47)-C(48) 118.21(18)
 C(46)-C(47)-C(51) 120.3(2)
 C(48)-C(47)-C(51) 121.4(2)
 C(47)-C(48)-C(49) 121.7(2)
 C(48)-C(49)-C(44) 118.37(19)
 C(48)-C(49)-C(52) 121.1(2)
 C(44)-C(49)-C(52) 120.56(19)
 C(53)-N(5)-B(3) 107.40(15)
 C(53)-N(5)-C(61) 122.26(15)
 B(3)-N(5)-C(61) 129.95(16)
 C(54)-N(6)-B(3) 107.13(15)
 C(54)-N(6)-C(70) 121.26(15)
 B(3)-N(6)-C(70) 130.99(16)
 N(6)-B(3)-N(5) 108.02(16)
 N(6)-B(3)-Br(3) 126.45(15)
 N(5)-B(3)-Br(3) 125.53(15)
 C(58)-C(53)-C(54) 120.82(17)
 C(58)-C(53)-N(5) 130.69(17)
 C(54)-C(53)-N(5) 108.49(15)
 C(55)-C(54)-C(53) 120.53(16)
 C(55)-C(54)-N(6) 130.52(17)
 C(53)-C(54)-N(6) 108.95(15)
 C(54)-C(55)-C(56) 119.04(17)
 C(55)-C(56)-C(57) 120.31(17)
 C(55)-C(56)-C(59) 119.26(17)
 C(57)-C(56)-C(59) 120.40(17)
 C(58)-C(57)-C(56) 120.02(17)
 C(58)-C(57)-C(60) 119.77(17)
 C(56)-C(57)-C(60) 120.20(17)
 C(53)-C(58)-C(57) 119.21(17)
 C(66)-C(61)-C(62) 121.59(17)
 C(66)-C(61)-N(5) 118.83(17)
 C(62)-C(61)-N(5) 119.56(17)

C(63)-C(62)-C(61) 118.24(17)
 C(63)-C(62)-C(67) 121.47(17)
 C(61)-C(62)-C(67) 120.29(17)
 C(64)-C(63)-C(62) 121.64(18)
 C(65)-C(64)-C(63) 118.45(18)
 C(65)-C(64)-C(68) 120.72(19)
 C(63)-C(64)-C(68) 120.83(18)
 C(64)-C(65)-C(66) 122.07(18)
 C(65)-C(66)-C(61) 117.99(18)
 C(65)-C(66)-C(69) 120.92(18)
 C(61)-C(66)-C(69) 121.09(18)
 C(71)-C(70)-C(75) 121.79(18)
 C(71)-C(70)-N(6) 119.62(17)
 C(75)-C(70)-N(6) 118.56(17)
 C(70)-C(71)-C(72) 117.5(2)
 C(70)-C(71)-C(76) 121.05(19)
 C(72)-C(71)-C(76) 121.4(2)
 C(73)-C(72)-C(71) 122.0(2)
 C(74)-C(73)-C(72) 118.8(2)
 C(74)-C(73)-C(77) 120.6(3)
 C(72)-C(73)-C(77) 120.6(3)
 C(73)-C(74)-C(75) 121.5(2)
 C(74)-C(75)-C(70) 118.3(2)
 C(74)-C(75)-C(78) 120.2(2)
 C(70)-C(75)-C(78) 121.49(19)
 C(79)-N(7)-B(4) 107.11(15)
 C(79)-N(7)-C(87) 122.48(15)
 B(4)-N(7)-C(87) 129.62(16)
 C(80)-N(8)-B(4) 106.94(15)
 C(80)-N(8)-C(96) 120.05(15)
 B(4)-N(8)-C(96) 132.80(16)
 N(8)-B(4)-N(7) 108.40(16)
 N(8)-B(4)-Br(4) 126.21(15)
 N(7)-B(4)-Br(4) 125.35(15)
 C(84)-C(79)-C(80) 120.22(17)
 C(84)-C(79)-N(7) 131.01(17)
 C(80)-C(79)-N(7) 108.76(16)
 C(81)-C(80)-C(79) 120.84(17)
 C(81)-C(80)-N(8) 130.37(17)
 C(79)-C(80)-N(8) 108.77(16)
 C(80)-C(81)-C(82) 119.29(17)
 C(81)-C(82)-C(83) 120.17(17)
 C(81)-C(82)-C(85) 119.38(17)
 C(83)-C(82)-C(85) 120.42(17)
 C(84)-C(83)-C(82) 120.10(17)
 C(84)-C(83)-C(86) 119.72(17)
 C(82)-C(83)-C(86) 120.15(17)
 C(79)-C(84)-C(83) 119.36(17)
 C(88)-C(87)-C(92) 121.10(17)
 C(88)-C(87)-N(7) 118.62(16)
 C(92)-C(87)-N(7) 120.27(17)
 C(89)-C(88)-C(87) 118.62(17)
 C(89)-C(88)-C(93) 120.50(18)
 C(87)-C(88)-C(93) 120.86(18)
 C(88)-C(89)-C(90) 121.83(18)
 C(91)-C(90)-C(89) 118.13(17)
 C(91)-C(90)-C(94) 121.32(18)
 C(89)-C(90)-C(94) 120.53(18)
 C(90)-C(91)-C(92) 122.19(17)
 C(91)-C(92)-C(87) 118.09(17)
 C(91)-C(92)-C(95) 120.82(17)
 C(87)-C(92)-C(95) 121.08(17)
 C(97)-C(96)-C(101) 121.47(17)
 C(97)-C(96)-N(8) 119.28(16)
 C(101)-C(96)-N(8) 119.08(17)
 C(98)-C(97)-C(96) 117.84(17)
 C(98)-C(97)-C(102) 120.21(18)
 C(96)-C(97)-C(102) 121.95(18)
 C(99)-C(98)-C(97) 122.18(19)
 C(100)-C(99)-C(98) 118.33(18)
 C(100)-C(99)-C(103) 121.40(19)
 C(98)-C(99)-C(103) 120.27(19)
 C(99)-C(100)-C(101) 121.65(18)
 C(100)-C(101)-C(96) 118.46(18)
 C(100)-C(101)-C(104) 120.66(17)
 C(96)-C(101)-C(104) 120.89(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for jaka16. 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)	31(1)	41(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-13(1)
N(1)	21(1)	23(1)	17(1)	0(1)	4(1)	-4(1)
N(2)	22(1)	26(1)	14(1)	1(1)	3(1)	-5(1)
B(1)	20(1)	27(1)	18(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(1)	20(1)	20(1)	19(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	21(1)	22(1)	16(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(3)	24(1)	21(1)	21(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	25(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(5)	29(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(6)	26(1)	21(1)	18(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(7)	36(1)	30(1)	27(1)	-1(1)	-1(1)	-11(1)
C(8)	44(1)	27(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(9)	20(1)	24(1)	15(1)	1(1)	4(1)	-5(1)
C(10)	23(1)	32(1)	21(1)	4(1)	6(1)	0(1)
C(11)	19(1)	42(1)	25(1)	5(1)	5(1)	-5(1)
C(12)	29(1)	33(1)	21(1)	1(1)	4(1)	-12(1)
C(13)	32(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	-4(1)
C(14)	24(1)	25(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(15)	31(1)	43(1)	49(1)	16(1)	17(1)	11(1)
C(16)	37(1)	44(1)	45(1)	7(1)	6(1)	-19(1)
C(17)	26(1)	30(1)	38(1)	0(1)	11(1)	2(1)
C(18)	20(1)	28(1)	14(1)	2(1)	2(1)	-6(1)
C(19)	22(1)	37(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(20)	28(1)	53(1)	20(1)	-3(1)	9(1)	-12(1)
C(21)	36(1)	47(1)	18(1)	5(1)	1(1)	-21(1)
C(22)	33(1)	31(1)	24(1)	7(1)	-4(1)	-10(1)
C(23)	24(1)	27(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-7(1)
C(24)	35(1)	46(1)	36(1)	-1(1)	11(1)	9(1)
C(25)	67(2)	75(2)	26(1)	15(1)	6(1)	-34(2)
C(26)	32(1)	33(1)	35(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
Br(2)	31(1)	35(1)	23(1)	4(1)	1(1)	11(1)
N(3)	22(1)	23(1)	18(1)	1(1)	3(1)	3(1)
N(4)	24(1)	22(1)	20(1)	1(1)	3(1)	5(1)
B(2)	21(1)	25(1)	21(1)	2(1)	2(1)	3(1)
C(27)	22(1)	21(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(28)	21(1)	20(1)	23(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(29)	26(1)	22(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(30)	25(1)	22(1)	20(1)	2(1)	4(1)	-4(1)
C(31)	22(1)	20(1)	24(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(32)	23(1)	19(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(33)	34(1)	26(1)	20(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(34)	31(1)	29(1)	26(1)	4(1)	2(1)	6(1)
C(35)	20(1)	24(1)	16(1)	2(1)	3(1)	5(1)
C(36)	22(1)	41(1)	21(1)	7(1)	4(1)	2(1)
C(37)	28(1)	59(1)	24(1)	8(1)	10(1)	14(1)
C(38)	41(1)	46(1)	21(1)	0(1)	4(1)	24(1)
C(39)	40(1)	29(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	7(1)
C(40)	24(1)	27(1)	22(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C(41)	36(1)	59(2)	40(1)	4(1)	11(1)	-18(1)
C(42)	79(2)	70(2)	34(1)	-8(1)	14(1)	40(2)
C(43)	30(1)	42(1)	39(1)	-2(1)	10(1)	-11(1)
C(44)	27(1)	21(1)	20(1)	0(1)	2(1)	6(1)
C(45)	26(1)	27(1)	30(1)	-3(1)	3(1)	3(1)
C(46)	26(1)	36(1)	34(1)	-5(1)	4(1)	7(1)
C(47)	37(1)	29(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	13(1)
C(48)	45(1)	20(1)	31(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(49)	32(1)	26(1)	30(1)	1(1)	9(1)	0(1)
C(50)	31(1)	37(1)	79(2)	-17(1)	16(1)	-7(1)
C(51)	52(1)	36(1)	37(1)	-8(1)	-1(1)	20(1)
C(52)	41(1)	33(1)	73(2)	-7(1)	26(1)	-7(1)
Br(3)	23(1)	38(1)	41(1)	8(1)	9(1)	10(1)
N(5)	19(1)	22(1)	26(1)	3(1)	4(1)	4(1)
N(6)	16(1)	24(1)	24(1)	1(1)	3(1)	1(1)
B(3)	19(1)	27(1)	24(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(53)	20(1)	20(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(54)	19(1)	21(1)	20(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(55)	22(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(56)	21(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	0(1)	2(1)
C(57)	19(1)	24(1)	23(1)	-7(1)	3(1)	-1(1)
C(58)	22(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(59)	25(1)	29(1)	33(1)	1(1)	2(1)	7(1)
C(60)	21(1)	30(1)	33(1)	-5(1)	7(1)	1(1)
C(61)	19(1)	22(1)	27(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(62)	17(1)	23(1)	28(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(63)	21(1)	27(1)	26(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(64)	21(1)	23(1)	37(1)	4(1)	4(1)	3(1)
C(65)	26(1)	21(1)	37(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(66)	24(1)	25(1)	30(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(67)	28(1)	25(1)	31(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(68)	38(1)	26(1)	46(1)	8(1)	7(1)	2(1)
C(69)	48(1)	32(1)	30(1)	-4(1)	4(1)	3(1)
C(70)	18(1)	25(1)	29(1)	4(1)	7(1)	2(1)

C(71)	23(1)	38(1)	29(1)	7(1)	6(1)	5(1)
C(72)	31(1)	57(2)	40(1)	24(1)	13(1)	13(1)
C(73)	25(1)	38(1)	73(2)	22(1)	19(1)	5(1)
C(74)	23(1)	31(1)	68(2)	4(1)	11(1)	-2(1)
C(75)	20(1)	30(1)	41(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
C(76)	37(1)	58(2)	24(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(77)	44(2)	58(2)	114(3)	48(2)	33(2)	8(1)
C(78)	29(1)	48(1)	41(1)	-14(1)	4(1)	-6(1)
Br(4)	26(1)	47(1)	46(1)	15(1)	11(1)	10(1)
N(7)	20(1)	23(1)	23(1)	4(1)	4(1)	2(1)
N(8)	18(1)	26(1)	24(1)	4(1)	5(1)	0(1)
B(4)	19(1)	30(1)	26(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(79)	21(1)	21(1)	18(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(80)	20(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(81)	24(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(82)	24(1)	20(1)	21(1)	-5(1)	1(1)	0(1)
C(83)	22(1)	24(1)	19(1)	-6(1)	3(1)	-2(1)
C(84)	24(1)	22(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(85)	28(1)	26(1)	30(1)	0(1)	5(1)	5(1)
C(86)	23(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	6(1)	1(1)
C(87)	19(1)	22(1)	24(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C(88)	27(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(89)	28(1)	21(1)	32(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
C(90)	18(1)	23(1)	30(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C(91)	20(1)	28(1)	22(1)	3(1)	2(1)	0(1)
C(92)	17(1)	24(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(93)	55(1)	35(1)	25(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
C(94)	31(1)	25(1)	42(1)	8(1)	5(1)	0(1)
C(95)	36(1)	26(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	-5(1)
C(96)	19(1)	26(1)	24(1)	4(1)	7(1)	0(1)
C(97)	20(1)	34(1)	24(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(98)	20(1)	35(1)	32(1)	0(1)	4(1)	-6(1)
C(99)	21(1)	34(1)	32(1)	7(1)	7(1)	0(1)
C(100)	23(1)	35(1)	23(1)	4(1)	5(1)	1(1)
C(101)	19(1)	29(1)	25(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(102)	31(1)	47(1)	26(1)	-1(1)	2(1)	-9(1)
C(103)	37(1)	45(1)	42(1)	11(1)	10(1)	-11(1)
C(104)	36(1)	36(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-8(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for jaka16.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	2172	10809	4286	26
H(6)	1553	7549	5051	25
H(7A)	2654	11962	4786	48
H(7B)	2840	10829	5123	48
H(7C)	2457	12073	5148	48
H(8A)	2023	8604	5576	46
H(8B)	2096	10404	5541	46
H(8C)	2577	9251	5531	46
H(11)	-32	5198	4589	34
H(13)	1045	2376	4651	31
H(15A)	504	8563	4542	59
H(15B)	5	7804	4451	59
H(15C)	271	8053	4131	59
H(16A)	-86	2651	4795	64
H(16B)	362	1595	4888	64
H(16C)	58	1680	4477	64
H(17A)	1750	3246	4548	46
H(17B)	1856	5029	4612	46
H(17C)	1665	4390	4206	46
H(20)	2218	9522	3012	40
H(22)	1350	12804	3183	37
H(24A)	2288	7525	3809	58
H(24B)	2411	7437	3416	58
H(24C)	1942	6714	3473	58
H(25A)	2213	11987	2712	85
H(25B)	1872	13300	2784	85
H(25C)	1681	11925	2509	85
H(26A)	955	12648	3653	51
H(26B)	1181	11613	4000	51
H(26C)	-775	10943	3685	51
H(29)	3471	1673	2487	27
H(32)	2866	5306	3177	26
H(33A)	3020	2619	1938	41
H(33B)	2977	4441	1939	41
H(33C)	2546	3401	1964	41
H(34A)	2407	6359	2650	44
H(34B)	2241	5204	2314	44
H(34C)	2646	6390	2309	44
H(37)	2600	4739	4325	43
H(39)	3690	7376	4305	39
H(41A)	2632	2532	3574	67
H(41B)	2395	2660	3915	67
H(41C)	2848	1647	3948	67

H(42A)	2678	7094	4648	91
H(42B)	3029	8342	4561	91
H(42C)	3199	7101	4877	91
H(43A)	4180	6861	3909	55
H(43B)	4025	5646	3585	55
H(43C)	4319	5101	3976	55
H(46)	4966	-815	2935	39
H(48)	3850	-3393	2908	39
H(50A)	4520	2639	2987	73
H(50B)	5000	1756	3094	73
H(50C)	4728	2150	3404	73
H(51A)	4834	-3462	2608	65
H(51B)	4497	-4567	2763	65
H(51C)	4958	-3957	3031	65
H(52A)	3298	-1276	3377	71
H(52B)	3170	-2350	3022	71
H(52C)	3103	-540	2981	71
H(55)	6670	4965	4561	26
H(58)	6983	8691	3745	27
H(59A)	7396	3901	4630	45
H(59B)	7779	5185	4641	45
H(59C)	7638	4080	4293	45
H(60A)	7707	7658	3768	42
H(60B)	7769	5873	3857	42
H(60C)	7950	7104	4173	42
H(63)	6005	11375	2845	30
H(65)	6277	13847	3777	34
H(67A)	5899	8705	2848	43
H(67B)	5690	8080	3178	43
H(67C)	6227	7905	3195	43
H(68A)	5849	14815	3031	55
H(68B)	6188	14015	2814	55
H(68C)	6392	14938	3184	55
H(69A)	6426	12684	4359	56
H(69B)	6533	10891	4384	56
H(69C)	6042	11490	4358	56
H(72)	5718	4552	5270	50
H(74)	5035	2979	4288	49
H(76A)	6469	6844	5018	60
H(76B)	6184	6752	5330	60
H(76C)	6045	7969	5005	60
H(77A)	4863	1955	4842	104
H(77B)	5121	2614	5234	104
H(77C)	5372	1401	5027	104
H(78A)	5178	3968	3734	60
H(78B)	5566	5236	3746	60
H(78C)	5059	5737	3766	60
H(81)	8336	4045	2948	26
H(84)	8033	393	3784	25
H(85A)	7624	5192	2899	42
H(85B)	7401	5055	3248	42
H(85C)	7232	3954	2902	42
H(86A)	7317	1456	3769	39
H(86B)	7070	2005	3364	39
H(86C)	7259	3241	3677	39
H(89)	8734	-4851	3707	33
H(91)	9001	-2471	4651	28
H(93A)	8972	-2450	3136	59
H(93B)	8465	-1831	3121	59
H(93C)	8564	-3629	3135	59
H(94A)	8885	-5117	4683	50
H(94B)	9120	-6003	4400	50
H(94C)	8573	-5891	4325	50
H(95A)	9110	168	4668	47
H(95B)	8779	1017	4330	47
H(95C)	9315	856	4343	47
H(98)	9902	6009	3073	35
H(100)	9132	4162	2151	32
H(10A)	9977	3386	3649	53
H(10B)	9481	3874	3703	53
H(10C)	9848	5155	3663	53
H(10D)	9561	6372	2095	61
H(10E)	10023	6560	2406	61
H(10F)	9579	7537	2428	61
H(10G)	8704	1936	2159	49
H(10H)	8470	1676	2502	49
H(10I)	8898	796	2493	49

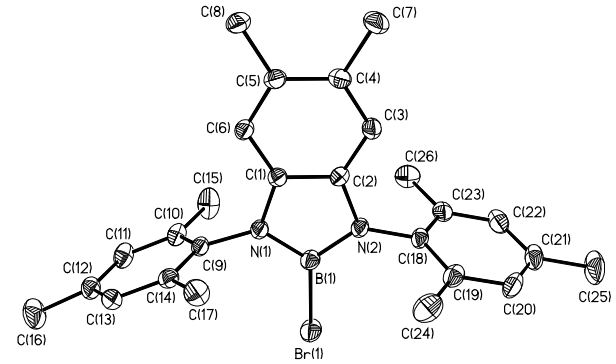
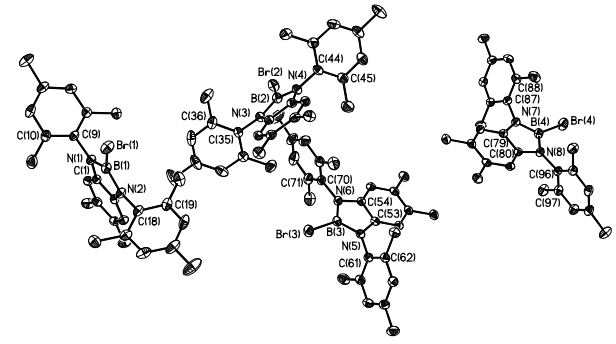


Table 1. Crystal data and structure refinement for jakal8.

Identification code	jakal8		
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II		
Empirical formula	C22 H29 B11 N2		
Formula weight	440.38		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Triclinic P -1		
Unit cell dimensions	a = 10.5999(9) Å	alpha = 77.059(4) deg.	
	b = 10.7239(8) Å	beta = 73.511(4) deg.	
	c = 11.4518(9) Å	gamma = 86.154(4) deg.	
Volume	1216.51(17) Å ³		
Z, Calculated density	2, 1.202 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.063 mm ⁻¹		
F(000)	460		
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.14 x 0.07 mm ³ , colourless plate		
Theta range for data collection	3.46 to 24.99 deg.		
Index ranges	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -13<=l<=13		
Reflections collected / unique	10676 / 4276 [R(int) = 0.0154]		
Completeness to theta = 24.99	99.5%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9863		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4276 / 0 / 363		
Goodness-of-fit on F ²	1.045		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0884 [3889]		
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0918		
Extinction coefficient	0.010(3)		
Largest diff. peak and hole	0.241 and -0.189 e.Å ⁻³		
remarks	Hydrogens bonded to boron and C(22) were refined isotropically.		

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jakal8. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	7985(1)	-842(1)	4680(1)	16(1)
N(2)	7417(1)	853(1)	5650(1)	16(1)
B(1)	7624(1)	482(1)	4483(1)	16(1)
B(2)	8666(1)	1459(1)	1877(1)	17(1)
B(3)	7898(1)	1444(1)	690(1)	18(1)
B(4)	6165(1)	1264(1)	1390(1)	19(1)
B(5)	5858(1)	1166(1)	3021(1)	18(1)
B(6)	6348(1)	2634(1)	3227(1)	18(1)
B(7)	8068(1)	2814(1)	2523(1)	17(1)
B(8)	8374(1)	2912(1)	900(1)	18(1)
B(9)	6827(1)	2795(1)	591(1)	19(1)
B(10)	5571(1)	2617(1)	2040(1)	20(1)
B(11)	6938(1)	3641(1)	1733(1)	18(1)
C(1)	7971(1)	-1256(1)	5937(1)	16(1)
C(2)	7612(1)	-239(1)	6532(1)	15(1)
C(3)	7479(1)	-413(1)	7798(1)	17(1)
C(4)	7704(1)	-1626(1)	8462(1)	17(1)
C(5)	8100(1)	-2646(1)	7849(1)	17(1)
C(6)	8243(1)	-2455(1)	6577(1)	16(1)

C(7)	7499(1)	-1845(1)	9848(1)	24(1)
C(8)	8315(1)	-3963(1)	8565(1)	22(1)
C(9)	8260(1)	-1764(1)	3907(1)	16(1)
C(10)	7281(1)	-2611(1)	4001(1)	20(1)
C(11)	7557(1)	-3537(1)	3290(1)	23(1)
C(12)	8802(1)	-3622(1)	2497(1)	22(1)
C(13)	9775(1)	-2787(1)	2416(1)	22(1)
C(14)	9509(1)	-1854(1)	3122(1)	18(1)
C(15)	7135(1)	2064(1)	6002(1)	16(1)
C(16)	8073(1)	3016(1)	5535(1)	19(1)
C(17)	7813(1)	4187(1)	5880(1)	24(1)
C(18)	6628(1)	4396(1)	6711(1)	26(1)
C(19)	5706(1)	3431(1)	7202(1)	25(1)
C(20)	5950(1)	2262(1)	6847(1)	21(1)
C(21)	7392(1)	1335(1)	3238(1)	15(1)
C(22)	7278(1)	586(1)	2156(1)	17(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jakal8.

N(1)-C(1)	1.4039(14)
N(1)-B(1)	1.4307(15)
N(1)-C(9)	1.4334(14)
N(2)-C(2)	1.4111(14)
N(2)-B(1)	1.4320(15)
N(2)-C(15)	1.4327(14)
B(1)-C(21)	1.5853(16)
B(2)-C(22)	1.7114(16)
B(2)-C(21)	1.7348(16)
B(2)-B(8)	1.7678(17)
B(2)-B(7)	1.7756(17)
B(2)-B(3)	1.7812(17)
B(2)-H(2)	1.066(13)
B(3)-C(22)	1.6893(16)
B(3)-B(8)	1.7743(18)
B(3)-B(9)	1.7775(18)
B(3)-B(4)	1.7786(18)
B(3)-H(3)	1.092(14)
B(4)-C(22)	1.6965(16)
B(4)-B(9)	1.7722(18)
B(4)-B(10)	1.7750(18)
B(4)-B(5)	1.7829(18)
B(4)-H(4)	1.086(14)
B(5)-C(22)	1.7141(16)
B(5)-C(21)	1.7399(16)
B(5)-B(10)	1.7673(18)
B(5)-B(6)	1.7753(18)
B(5)-H(5)	1.072(13)
B(6)-C(21)	1.7204(16)
B(6)-B(11)	1.7727(17)
B(6)-B(7)	1.7765(17)
B(6)-B(10)	1.7818(18)
B(6)-H(6)	1.073(13)
B(7)-C(21)	1.7144(15)
B(7)-B(8)	1.7742(17)
B(7)-B(11)	1.7766(17)
B(7)-H(7)	1.074(14)
B(8)-B(11)	1.7857(18)
B(8)-B(9)	1.7904(18)
B(8)-H(8)	1.078(14)
B(9)-B(11)	1.7827(17)
B(9)-B(10)	1.7888(18)
B(9)-H(9)	1.083(14)
B(10)-B(11)	1.7836(18)
B(10)-H(10)	1.086(14)
B(11)-H(11)	1.094(13)
C(1)-C(6)	1.3857(15)
C(1)-C(2)	1.3889(15)
C(2)-C(3)	1.3867(15)
C(3)-C(4)	1.3951(15)
C(4)-C(5)	1.4072(16)
C(4)-C(7)	1.5047(15)
C(5)-C(6)	1.3900(15)
C(5)-C(8)	1.5047(15)
C(9)-C(14)	1.3844(16)
C(9)-C(10)	1.3896(16)
C(10)-C(11)	1.3865(16)
C(11)-C(12)	1.3840(17)
C(12)-C(13)	1.3812(17)
C(13)-C(14)	1.3883(16)
C(15)-C(16)	1.3809(16)
C(15)-C(20)	1.3879(16)
C(16)-C(17)	1.3863(16)
C(17)-C(18)	1.3829(18)
C(18)-C(19)	1.3799(18)
C(19)-C(20)	1.3892(16)
C(21)-C(22)	1.6556(14)
C(22)-H(22)	0.961(13)

C(1)-N(1)-B(1)	107.84(9)
C(1)-N(1)-C(9)	118.35(9)
B(1)-N(1)-C(9)	133.70(9)
C(2)-N(2)-B(1)	107.76(9)
C(2)-N(2)-C(15)	119.89(9)
B(1)-N(2)-C(15)	132.27(9)
N(1)-B(1)-N(2)	106.73(9)
N(1)-B(1)-C(21)	126.16(10)
N(2)-B(1)-C(21)	126.94(10)
C(22)-B(2)-C(21)	57.42(6)
C(22)-B(2)-B(8)	103.58(8)
C(21)-B(2)-B(8)	105.18(8)
C(22)-B(2)-B(7)	103.59(8)
C(21)-B(2)-B(7)	58.45(6)
B(8)-B(2)-B(7)	60.09(7)
C(22)-B(2)-B(3)	57.81(7)
C(21)-B(2)-B(3)	105.06(8)
B(8)-B(2)-B(3)	59.99(7)
B(7)-B(2)-B(3)	107.69(9)
C(22)-B(2)-H(2)	117.8(7)
C(21)-B(2)-H(2)	117.2(7)
B(8)-B(2)-H(2)	131.7(7)
B(7)-B(2)-H(2)	125.6(7)
B(3)-B(2)-H(2)	123.4(7)
C(22)-B(3)-B(8)	104.22(8)
C(22)-B(3)-B(9)	104.19(9)
B(8)-B(3)-B(9)	60.54(7)
C(22)-B(3)-B(4)	58.51(7)
B(8)-B(3)-B(4)	108.20(9)
B(9)-B(3)-B(4)	59.78(7)
C(22)-B(3)-B(2)	59.02(7)
B(8)-B(3)-B(2)	59.63(7)
B(9)-B(3)-B(2)	108.39(9)
B(4)-B(3)-B(2)	108.53(9)
C(22)-B(3)-H(3)	117.4(7)
B(8)-B(3)-H(3)	127.5(7)
B(9)-B(3)-H(3)	129.4(7)
B(4)-B(3)-H(3)	120.0(7)
B(2)-B(3)-H(3)	116.9(7)
C(22)-B(4)-B(9)	104.12(9)
C(22)-B(4)-B(10)	104.28(9)
B(9)-B(4)-B(10)	60.57(7)
C(22)-B(4)-B(3)	58.11(7)
B(9)-B(4)-B(3)	60.08(7)
B(10)-B(4)-B(3)	108.40(9)
C(22)-B(4)-B(5)	58.97(7)
B(9)-B(4)-B(5)	108.17(9)
B(10)-B(4)-B(5)	59.57(7)
B(3)-B(4)-B(5)	108.11(9)
C(22)-B(4)-H(4)	117.6(7)
B(9)-B(4)-H(4)	129.2(7)
B(10)-B(4)-H(4)	127.4(7)
B(3)-B(4)-H(4)	120.0(7)
B(5)-B(4)-H(4)	117.4(7)
C(22)-B(5)-C(21)	57.28(6)
C(22)-B(5)-B(10)	103.87(9)
C(21)-B(5)-B(10)	105.55(8)
C(22)-B(5)-B(6)	103.73(8)
C(21)-B(5)-B(6)	58.59(6)
B(10)-B(5)-B(6)	60.39(7)
C(22)-B(5)-B(4)	58.00(7)
C(21)-B(5)-B(4)	105.14(8)
B(10)-B(5)-B(4)	59.99(7)
B(6)-B(5)-B(4)	107.93(9)
C(22)-B(5)-H(5)	118.5(7)
C(21)-B(5)-H(5)	116.9(7)
B(10)-B(5)-H(5)	131.2(7)
B(6)-B(5)-H(5)	124.4(7)
B(4)-B(5)-H(5)	124.3(7)
C(21)-B(6)-B(11)	105.43(9)
C(21)-B(6)-B(5)	59.68(7)
B(11)-B(6)-B(5)	107.92(9)
C(21)-B(6)-B(7)	58.69(6)
B(11)-B(6)-B(7)	60.07(7)
B(5)-B(6)-B(7)	108.27(9)
C(21)-B(6)-B(10)	105.76(9)
B(11)-B(6)-B(10)	60.24(7)
B(5)-B(6)-B(10)	59.58(7)
B(7)-B(6)-B(10)	108.28(9)
C(21)-B(6)-H(6)	117.3(7)
B(11)-B(6)-H(6)	127.5(7)
B(5)-B(6)-H(6)	119.1(7)
B(7)-B(6)-H(6)	119.2(7)
B(10)-B(6)-H(6)	127.3(7)
C(21)-B(7)-B(8)	105.78(8)
C(21)-B(7)-B(2)	59.58(6)
B(8)-B(7)-B(2)	59.74(7)
C(21)-B(7)-B(6)	59.02(7)
B(8)-B(7)-B(6)	108.32(9)
B(2)-B(7)-B(6)	108.58(8)
C(21)-B(7)-B(11)	105.51(8)

B(8)-B(7)-B(11)	60.39(7)
B(2)-B(7)-B(11)	108.23(9)
B(6)-B(7)-B(11)	59.86(7)
C(21)-B(7)-H(7)	118.2(7)
B(8)-B(7)-H(7)	125.1(7)
B(2)-B(7)-H(7)	117.3(7)
B(6)-B(7)-H(7)	121.5(7)
B(11)-B(7)-H(7)	128.0(7)
B(2)-B(8)-B(7)	60.17(7)
B(2)-B(8)-B(3)	60.38(7)
B(7)-B(8)-B(3)	108.06(9)
B(2)-B(8)-B(11)	108.17(9)
B(7)-B(8)-B(11)	59.87(7)
B(3)-B(8)-B(11)	107.59(9)
B(2)-B(8)-B(9)	108.41(9)
B(7)-B(8)-B(9)	107.87(9)
B(3)-B(8)-B(9)	59.82(7)
B(11)-B(8)-B(9)	59.80(7)
B(2)-B(8)-H(8)	119.6(7)
B(7)-B(8)-H(8)	120.8(7)
B(3)-B(8)-H(8)	121.7(7)
B(11)-B(8)-H(8)	123.1(7)
B(9)-B(8)-H(8)	123.4(7)
B(4)-B(9)-B(3)	60.14(7)
B(4)-B(9)-B(11)	107.66(9)
B(3)-B(9)-B(11)	107.59(9)
B(4)-B(9)-B(10)	59.79(7)
B(3)-B(9)-B(10)	107.84(9)
B(11)-B(9)-B(10)	59.92(7)
B(4)-B(9)-B(8)	107.77(9)
B(3)-B(9)-B(8)	59.64(7)
B(11)-B(9)-B(8)	59.97(7)
B(10)-B(9)-B(8)	107.87(9)
B(4)-B(9)-H(9)	119.7(7)
B(3)-B(9)-H(9)	120.5(7)
B(11)-B(9)-H(9)	124.1(7)
B(10)-B(9)-H(9)	121.9(7)
B(8)-B(9)-H(9)	123.1(7)
B(5)-B(10)-B(4)	60.44(7)
B(5)-B(10)-B(6)	60.03(7)
B(4)-B(10)-B(6)	107.99(9)
B(5)-B(10)-B(11)	107.80(9)
B(4)-B(10)-B(11)	107.49(9)
B(6)-B(10)-B(11)	59.63(7)
B(5)-B(10)-B(9)	108.13(9)
B(4)-B(10)-B(9)	59.64(7)
B(6)-B(10)-B(9)	107.65(9)
B(11)-B(10)-B(9)	59.87(7)
B(5)-B(10)-H(10)	120.1(7)
B(4)-B(10)-H(10)	122.1(7)
B(6)-B(10)-H(10)	120.7(7)
B(11)-B(10)-H(10)	122.8(7)
B(9)-B(10)-H(10)	123.5(7)
B(6)-B(11)-B(7)	60.07(7)
B(6)-B(11)-B(9)	108.32(9)
B(7)-B(11)-B(9)	108.10(9)
B(6)-B(11)-B(10)	60.13(7)
B(7)-B(11)-B(10)	108.20(9)
B(9)-B(11)-B(10)	60.21(7)
B(6)-B(11)-B(8)	107.98(9)
B(7)-B(11)-B(8)	59.74(7)
B(9)-B(11)-B(8)	60.23(7)
B(10)-B(11)-B(8)	108.31(9)
B(6)-B(11)-H(11)	120.8(7)
B(7)-B(11)-H(11)	120.7(7)
B(9)-B(11)-H(11)	122.6(7)
B(10)-B(11)-H(11)	122.0(7)
B(8)-B(11)-H(11)	121.9(7)
C(6)-C(1)-C(2)	121.24(10)
C(6)-C(1)-N(1)	129.68(10)
C(2)-C(1)-N(1)	109.07(9)
C(3)-C(2)-C(1)	120.38(10)
C(3)-C(2)-N(2)	131.04(10)
C(1)-C(2)-N(2)	108.56(9)
C(2)-C(3)-C(4)	118.92(10)
C(3)-C(4)-C(5)	120.45(10)
C(3)-C(4)-C(7)	119.52(10)
C(5)-C(4)-C(7)	120.01(10)
C(6)-C(5)-C(4)	120.00(10)
C(6)-C(5)-C(8)	119.22(10)
C(4)-C(5)-C(8)	120.72(10)
C(1)-C(6)-C(5)	118.93(10)
C(14)-C(9)-C(10)	120.31(10)
C(14)-C(9)-N(1)	120.24(10)
C(10)-C(9)-N(1)	119.36(10)
C(11)-C(10)-C(9)	119.60(10)
C(12)-C(11)-C(10)	120.19(11)
C(13)-C(12)-C(11)	119.99(10)
C(12)-C(13)-C(14)	120.29(10)
C(9)-C(14)-C(13)	119.61(10)
C(16)-C(15)-C(20)	120.13(10)

C(16)-C(15)-N(2)	119.56(10)
C(20)-C(15)-N(2)	120.26(10)
C(15)-C(16)-C(17)	119.92(11)
C(18)-C(17)-C(16)	120.25(11)
C(19)-C(18)-C(17)	119.73(11)
C(18)-C(19)-C(20)	120.43(11)
C(15)-C(20)-C(19)	119.51(11)
B(1)-C(21)-C(22)	117.36(9)
B(1)-C(21)-B(7)	124.80(9)
C(22)-C(21)-B(7)	108.80(8)
B(1)-C(21)-B(6)	122.74(9)
C(22)-C(21)-B(6)	108.78(8)
B(7)-C(21)-B(6)	62.29(7)
B(1)-C(21)-B(2)	118.04(9)
C(22)-C(21)-B(2)	60.58(6)
B(7)-C(21)-B(2)	61.96(7)
B(6)-C(21)-B(2)	113.18(8)
B(1)-C(21)-B(5)	115.22(8)
C(22)-C(21)-B(5)	60.58(7)
B(7)-C(21)-B(5)	112.88(8)
B(6)-C(21)-B(5)	61.73(7)
B(2)-C(21)-B(5)	113.08(8)
C(21)-C(22)-B(3)	113.09(8)
C(21)-C(22)-B(4)	113.14(9)
B(3)-C(22)-B(4)	63.38(7)
C(21)-C(22)-B(2)	62.00(7)
B(3)-C(22)-B(2)	63.17(7)
B(4)-C(22)-B(2)	115.97(9)
C(21)-C(22)-B(5)	62.15(7)
B(3)-C(22)-B(5)	115.81(9)
B(4)-C(22)-B(5)	63.03(7)
B(2)-C(22)-B(5)	115.61(9)
C(21)-C(22)-H(22)	116.0(7)
B(3)-C(22)-H(22)	119.6(7)
B(4)-C(22)-H(22)	121.2(7)
B(2)-C(22)-H(22)	114.5(7)
B(5)-C(22)-H(22)	116.9(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal8. 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)	14(1)	14(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
N(2)	19(1)	12(1)	15(1)	-2(1)	-5(1)	1(1)
B(1)	15(1)	14(1)	17(1)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
B(2)	17(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
B(3)	21(1)	17(1)	15(1)	-3(1)	-4(1)	-1(1)
B(4)	20(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	-7(1)	-1(1)
B(5)	17(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
B(6)	19(1)	16(1)	18(1)	-4(1)	-5(1)	2(1)
B(7)	19(1)	14(1)	16(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
B(8)	21(1)	17(1)	16(1)	-2(1)	-5(1)	-2(1)
B(9)	24(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	-8(1)	0(1)
B(10)	20(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	-7(1)	2(1)
B(11)	24(1)	14(1)	17(1)	-3(1)	-7(1)	1(1)
C(1)	15(1)	16(1)	15(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
C(2)	14(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	15(1)	18(1)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
C(4)	16(1)	19(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	-2(1)
C(5)	14(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
C(6)	16(1)	14(1)	20(1)	-5(1)	-4(1)	0(1)
C(7)	32(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	-7(1)	-1(1)
C(8)	27(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	-9(1)	1(1)
C(9)	22(1)	12(1)	14(1)	-2(1)	-6(1)	3(1)
C(10)	19(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C(11)	28(1)	18(1)	24(1)	-5(1)	-10(1)	-3(1)
C(12)	33(1)	16(1)	16(1)	-6(1)	-9(1)	5(1)
C(13)	24(1)	22(1)	17(1)	-4(1)	-3(1)	5(1)
C(14)	20(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	-6(1)	0(1)
C(15)	22(1)	13(1)	16(1)	-4(1)	-9(1)	3(1)
C(16)	22(1)	18(1)	18(1)	-4(1)	-8(1)	1(1)
C(17)	33(1)	17(1)	26(1)	-5(1)	-12(1)	-3(1)
C(18)	38(1)	17(1)	29(1)	-10(1)	-14(1)	7(1)
C(19)	26(1)	27(1)	24(1)	-10(1)	-7(1)	8(1)
C(20)	22(1)	19(1)	21(1)	-5(1)	-5(1)	0(1)
C(21)	17(1)	14(1)	15(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C(22)	20(1)	14(1)	16(1)	-3(1)	-5(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jakal8.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9551(13)	950(12)	1939(12)	22(3)
H(3)	8387(13)	917(13)	-26(13)	27(3)
H(4)	5607(14)	633(13)	1102(12)	27(3)
H(5)	5192(13)	501(12)	3730(12)	22(3)
H(6)	5921(12)	2918(12)	4098(12)	20(3)
H(7)	8690(13)	3204(13)	2947(13)	27(3)
H(8)	9194(13)	3453(13)	240(12)	25(3)
H(9)	6633(13)	3245(13)	-287(13)	26(3)
H(10)	4573(14)	2974(13)	2120(13)	28(3)
H(11)	6827(13)	4681(13)	1602(12)	25(3)
H(3A)	7238	282	8206	20
H(6A)	8522	-3135	6154	20
H(7A)	8349	-2004	10034	36
H(7B)	6926	-2587	10267	36
H(7C)	7086	-1086	10144	36
H(8A)	8663	-4528	7982	33
H(8B)	7477	-4301	9142	33
H(8C)	8945	-3917	9037	33
H(10A)	6428	-2556	4549	23
H(11A)	6890	-4114	3347	27
H(12)	8987	-4255	2008	26
H(13)	10631	-2851	1875	26
H(14)	10179	-1281	3066	22
H(16)	8896	2869	4979	22
H(17)	8451	4848	5544	29
H(18)	6450	5200	6944	31
H(19)	4900	3568	7787	30
H(20)	5310	1603	7180	25
H(22)	7407(12)	-326(13)	2332(11)	17(3)

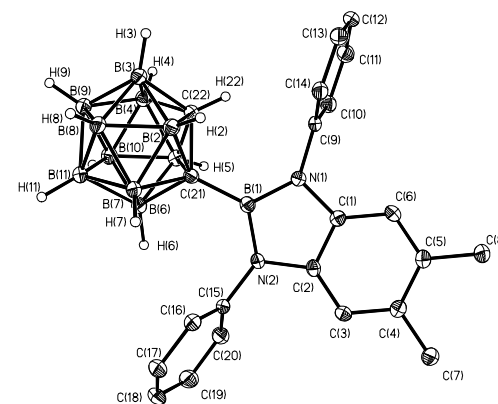


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka20.

Identification code	jaka20
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C22 H30 B20 F4, 2(C12 H30 Na O6)
Formula weight	1173.36
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 12.2218(2) Å alpha = 90 deg. b = 10.31520(10) Å beta = 95.2167(6) deg. c = 26.2012(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3289.51(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.185 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.094 mm ⁻¹
F(000)	1240
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.22 x 0.18 mm ³ , dark green fragment
Theta range for data collection	2.94 to 27.49 deg.
Index ranges	-15<=h<=15, -13<=k<=13, -34<=l<=33
Reflections collected / unique	90453 / 7540 [R(int) = 0.144]
Completeness to theta = 27.49	99.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9833 and 0.9724
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7540 / 0 / 425
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0870 [5474]
R indices (all data)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0945
Largest diff. peak and hole	0.246 and -0.196 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka20. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	4148(1)	6297(1)	4157(1)	26(1)
F(2)	2822(1)	5472(1)	4795(1)	25(1)
C(1)	6490(1)	5890(1)	4274(1)	20(1)
C(2)	6968(1)	4669(1)	3553(1)	19(1)
C(3)	5758(1)	5453(1)	4628(1)	19(1)
C(4)	4601(1)	5652(1)	4572(1)	21(1)
C(5)	3905(1)	5233(1)	4914(1)	20(1)
C(6)	6500(1)	3376(1)	3413(1)	19(1)
C(7)	6972(1)	2241(1)	3622(1)	24(1)
C(8)	6556(1)	1032(1)	3478(1)	30(1)
C(9)	5655(1)	931(1)	3119(1)	30(1)
C(10)	5171(1)	2045(1)	2907(1)	28(1)
C(11)	5584(1)	3251(1)	3054(1)	23(1)
B(1)	7668(1)	4920(1)	4131(1)	20(1)
B(2)	6128(1)	5969(1)	3587(1)	20(1)
B(3)	6566(1)	7331(1)	4019(1)	22(1)
B(4)	7687(1)	6563(1)	4416(1)	22(1)
B(5)	8699(1)	6119(1)	4010(1)	23(1)
B(6)	8269(1)	5041(1)	3508(1)	21(1)
B(7)	7176(1)	5785(1)	3121(1)	20(1)
B(8)	6940(1)	7327(1)	3384(1)	23(1)

B(9)	7965(1)	7624(1)	3905(1)	24(1)
B(10)	8317(1)	6727(1)	3373(1)	23(1)
Na(1)	8052(1)	5693(1)	1232(1)	25(1)
O(1)	6326(1)	5782(1)	682(1)	29(1)
O(2)	8068(1)	4088(1)	587(1)	28(1)
O(3)	7476(1)	4172(1)	1813(1)	28(1)
O(4)	9616(1)	4842(1)	1740(1)	28(1)
O(5)	8322(1)	7865(1)	1591(1)	31(1)
O(6)	8947(1)	7020(1)	673(1)	28(1)
C(12)	6597(1)	5330(1)	193(1)	29(1)
C(13)	7070(1)	3998(1)	260(1)	29(1)
C(14)	5748(1)	6984(1)	646(1)	39(1)
C(15)	8553(1)	2854(1)	710(1)	29(1)
C(16)	8326(1)	3542(1)	2130(1)	29(1)
C(17)	9275(1)	4453(1)	2224(1)	30(1)
C(18)	6530(1)	3366(1)	1716(1)	34(1)
C(19)	10607(1)	5566(1)	1792(1)	38(1)
C(20)	8468(1)	8778(1)	1194(1)	34(1)
C(21)	9291(1)	8262(1)	858(1)	34(1)
C(22)	7632(1)	8366(1)	1955(1)	40(1)
C(23)	9659(1)	6523(1)	317(1)	35(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka20.

F(1)-C(4)	1.3511(12)
F(2)-C(5)	1.3542(12)
C(1)-C(3)	1.4206(15)
C(1)-B(4)	1.6313(17)
C(1)-B(3)	1.6354(17)
C(1)-B(2)	1.8150(16)
C(1)-B(1)	1.8196(16)
C(1)-C(2)	2.3871(14)
C(2)-C(6)	1.4843(15)
C(2)-B(6)	1.6493(17)
C(2)-B(7)	1.6498(16)
C(2)-B(1)	1.6899(16)
C(2)-B(2)	1.6961(16)
C(3)-C(5)#1	1.4216(15)
C(3)-C(4)	1.4237(15)
C(4)-C(5)	1.3594(15)
C(5)-C(3)#1	1.4216(15)
C(6)-C(7)	1.3964(15)
C(6)-C(11)	1.3998(15)
C(7)-C(8)	1.3867(16)
C(8)-C(9)	1.3854(17)
C(9)-C(10)	1.3844(17)
C(10)-C(11)	1.3841(16)
B(1)-B(5)	1.8140(18)
B(1)-B(4)	1.8514(18)
B(1)-B(6)	1.8523(18)
B(1)-H(1)	1.112(11)
B(2)-B(8)	1.8237(18)
B(2)-B(3)	1.8531(18)
B(2)-B(7)	1.8589(18)
B(2)-H(2)	1.095(11)
B(3)-B(8)	1.7656(18)
B(3)-B(9)	1.788(2)
B(3)-B(4)	1.8233(18)
B(3)-H(3)	1.108(12)
B(4)-B(5)	1.7637(19)
B(4)-B(9)	1.7845(19)
B(4)-H(4)	1.079(11)
B(5)-B(6)	1.7648(18)
B(5)-B(9)	1.8010(18)
B(5)-B(10)	1.8042(18)
B(5)-H(5)	1.121(12)
B(6)-B(7)	1.7766(18)
B(6)-B(10)	1.7766(18)
B(6)-H(6)	1.089(12)
B(7)-B(8)	1.7679(18)
B(7)-B(10)	1.7770(19)
B(7)-H(7)	1.060(11)
B(8)-B(9)	1.7944(19)
B(8)-B(10)	1.7963(19)
B(8)-H(8)	1.115(11)
B(9)-B(10)	1.7602(19)
B(9)-H(9)	1.072(12)
B(10)-H(10)	1.116(12)
Na(1)-O(3)	2.3388(9)
Na(1)-O(6)	2.3448(9)
Na(1)-O(2)	2.3668(9)
Na(1)-O(4)	2.3947(9)
Na(1)-O(5)	2.4413(9)
Na(1)-O(1)	2.4463(9)
O(1)-C(14)	1.4256(14)
O(1)-C(12)	1.4291(14)
O(2)-C(13)	1.4283(14)
O(2)-C(15)	1.4291(14)

O(3)-C(16)	1.4255(14)
O(3)-C(18)	1.4279(14)
O(4)-C(19)	1.4180(14)
O(4)-C(17)	1.4281(14)
O(5)-C(20)	1.4249(14)
O(5)-C(22)	1.4275(15)
O(6)-C(21)	1.4199(14)
O(6)-C(23)	1.4271(14)
C(12)-C(13)	1.4945(17)
C(16)-C(17)	1.4962(17)
C(20)-C(21)	1.4939(18)
C(3)-C(1)-B(4)	126.24(10)
C(3)-C(1)-B(3)	128.16(10)
B(4)-C(1)-B(3)	67.85(8)
C(3)-C(1)-B(2)	123.42(9)
B(4)-C(1)-B(2)	109.88(9)
B(3)-C(1)-B(2)	64.73(7)
C(3)-C(1)-B(1)	121.15(9)
B(4)-C(1)-B(1)	64.62(7)
B(3)-C(1)-B(1)	109.89(9)
B(2)-C(1)-B(1)	86.93(7)
C(3)-C(1)-C(2)	124.33(8)
B(4)-C(1)-C(2)	97.25(7)
B(3)-C(1)-C(2)	97.46(7)
B(2)-C(1)-C(2)	45.11(5)
B(1)-C(1)-C(2)	44.90(5)
C(6)-C(2)-B(6)	122.97(9)
C(6)-C(2)-B(7)	122.48(9)
B(6)-C(2)-B(7)	65.16(7)
C(6)-C(2)-B(1)	120.78(9)
B(6)-C(2)-B(1)	67.37(7)
B(7)-C(2)-B(1)	114.27(9)
C(6)-C(2)-B(2)	120.09(9)
B(6)-C(2)-B(2)	114.33(9)
B(7)-C(2)-B(2)	67.49(7)
B(1)-C(2)-B(2)	95.19(8)
C(6)-C(2)-C(1)	123.58(7)
B(6)-C(2)-C(1)	103.87(7)
B(7)-C(2)-C(1)	103.83(7)
B(1)-C(2)-C(1)	49.47(6)
B(2)-C(2)-C(1)	49.30(6)
C(1)-C(3)-C(5)#1	123.95(10)
C(1)-C(3)-C(4)	124.48(10)
C(5)#1-C(3)-C(4)	111.57(9)
F(1)-C(4)-C(5)	116.90(10)
F(1)-C(4)-C(3)	118.94(9)
C(5)-C(4)-C(3)	124.16(10)
F(2)-C(5)-C(4)	116.62(9)
F(2)-C(5)-C(3)#1	119.09(9)
C(4)-C(5)-C(3)#1	124.27(10)
C(7)-C(6)-C(11)	117.62(10)
C(7)-C(6)-C(2)	121.32(10)
C(11)-C(6)-C(2)	121.04(10)
C(8)-C(7)-C(6)	121.23(11)
C(9)-C(8)-C(7)	120.13(11)
C(10)-C(9)-C(8)	119.59(11)
C(9)-C(10)-C(11)	120.21(11)
C(10)-C(11)-C(6)	121.21(11)
C(2)-B(1)-B(5)	104.54(9)
C(2)-B(1)-C(1)	85.63(7)
B(5)-B(1)-C(1)	103.67(8)
C(2)-B(1)-B(4)	119.26(9)
B(5)-B(1)-B(4)	57.51(7)
C(1)-B(1)-B(4)	52.76(6)
C(2)-B(1)-B(6)	55.27(7)
B(5)-B(1)-B(6)	57.54(7)
C(1)-B(1)-B(6)	121.92(9)
B(4)-B(1)-B(6)	107.59(9)
C(2)-B(1)-H(1)	119.0(6)
B(5)-B(1)-H(1)	121.7(6)
C(1)-B(1)-H(1)	115.8(6)
B(4)-B(1)-H(1)	118.6(6)
B(6)-B(1)-H(1)	120.3(6)
C(2)-B(2)-C(1)	85.60(7)
C(2)-B(2)-B(8)	104.08(9)
C(1)-B(2)-B(8)	103.51(8)
C(2)-B(2)-B(3)	119.29(9)
C(1)-B(2)-B(3)	52.94(6)
B(8)-B(2)-B(3)	57.39(7)
C(2)-B(2)-B(7)	55.07(6)
C(1)-B(2)-B(7)	121.78(9)
B(8)-B(2)-B(7)	57.37(7)
B(3)-B(2)-B(7)	107.51(9)
C(2)-B(2)-H(2)	116.3(6)
C(1)-B(2)-H(2)	117.9(6)
B(8)-B(2)-H(2)	122.6(6)
B(3)-B(2)-H(2)	121.7(6)
B(7)-B(2)-H(2)	117.7(6)
C(1)-B(3)-B(8)	114.28(9)
C(1)-B(3)-B(9)	108.20(9)

B(8)-B(3)-B(9)	60.66(8)
C(1)-B(3)-B(4)	55.97(7)
B(8)-B(3)-B(4)	106.91(9)
B(9)-B(3)-B(4)	59.22(7)
C(1)-B(3)-B(2)	62.33(7)
B(8)-B(3)-B(2)	60.47(7)
B(9)-B(3)-B(2)	104.71(9)
B(4)-B(3)-B(2)	100.32(8)
C(1)-B(3)-H(3)	116.2(6)
B(8)-B(3)-H(3)	120.5(6)
B(9)-B(3)-H(3)	125.4(6)
B(4)-B(3)-H(3)	126.6(6)
B(2)-B(3)-H(3)	123.0(6)
C(1)-B(4)-B(5)	114.54(9)
C(1)-B(4)-B(9)	108.54(9)
B(5)-B(4)-B(9)	61.00(7)
C(1)-B(4)-B(3)	56.18(7)
B(5)-B(4)-B(3)	107.51(9)
B(9)-B(4)-B(3)	59.40(7)
C(1)-B(4)-B(1)	62.62(7)
B(5)-B(4)-B(1)	60.18(7)
B(9)-B(4)-B(1)	104.77(9)
B(3)-B(4)-B(1)	100.74(8)
C(1)-B(4)-H(4)	116.6(6)
B(5)-B(4)-H(4)	120.3(6)
B(9)-B(4)-H(4)	124.1(6)
B(3)-B(4)-H(4)	125.6(6)
B(1)-B(4)-H(4)	124.2(6)
B(4)-B(5)-B(6)	115.77(9)
B(4)-B(5)-B(9)	60.07(7)
B(6)-B(5)-B(9)	108.62(9)
B(4)-B(5)-B(10)	109.34(9)
B(6)-B(5)-B(10)	59.69(7)
B(9)-B(5)-B(10)	58.45(7)
B(4)-B(5)-B(1)	62.31(7)
B(6)-B(5)-B(1)	62.32(7)
B(9)-B(5)-B(1)	105.65(9)
B(10)-B(5)-B(1)	105.83(9)
B(4)-B(5)-H(5)	116.8(6)
B(6)-B(5)-H(5)	120.0(6)
B(9)-B(5)-H(5)	121.4(6)
B(10)-B(5)-H(5)	122.8(6)
B(1)-B(5)-H(5)	124.4(6)
C(2)-B(6)-B(5)	108.55(9)
C(2)-B(6)-B(7)	57.43(7)
B(5)-B(6)-B(7)	108.14(9)
C(2)-B(6)-B(10)	106.96(9)
B(5)-B(6)-B(10)	61.26(7)
B(7)-B(6)-B(10)	60.01(7)
C(2)-B(6)-B(1)	57.36(7)
B(5)-B(6)-B(1)	60.14(7)
B(7)-B(6)-B(1)	101.23(9)
B(10)-B(6)-B(1)	105.36(9)
C(2)-B(6)-H(6)	116.3(6)
B(5)-B(6)-H(6)	123.7(6)
B(7)-B(6)-H(6)	123.9(6)
B(10)-B(6)-H(6)	128.1(6)
B(1)-B(6)-H(6)	121.4(6)
C(2)-B(7)-B(8)	108.60(9)
C(2)-B(7)-B(6)	57.40(7)
B(8)-B(7)-B(6)	107.83(9)
C(2)-B(7)-B(10)	106.91(9)
B(8)-B(7)-B(10)	60.89(8)
B(6)-B(7)-B(10)	59.99(7)
C(2)-B(7)-B(2)	57.44(7)
B(8)-B(7)-B(2)	60.31(7)
B(6)-B(7)-B(2)	101.26(8)
B(10)-B(7)-B(2)	105.32(9)
C(2)-B(7)-H(7)	116.8(6)
B(8)-B(7)-H(7)	124.3(6)
B(6)-B(7)-H(7)	123.0(6)
B(10)-B(7)-H(7)	127.0(6)
B(2)-B(7)-H(7)	122.6(6)
B(3)-B(8)-B(7)	115.83(9)
B(3)-B(8)-B(9)	60.28(8)
B(7)-B(8)-B(9)	108.86(9)
B(3)-B(8)-B(10)	109.84(9)
B(7)-B(8)-B(10)	59.80(7)
B(9)-B(8)-B(10)	58.71(7)
B(3)-B(8)-B(2)	62.14(7)
B(7)-B(8)-B(2)	62.32(7)
B(9)-B(8)-B(2)	105.66(9)
B(10)-B(8)-B(2)	106.00(9)
B(3)-B(8)-H(8)	117.5(6)
B(7)-B(8)-H(8)	118.4(6)
B(9)-B(8)-H(8)	123.0(6)
B(10)-B(8)-H(8)	122.8(6)
B(2)-B(8)-H(8)	123.2(6)
B(10)-B(9)-B(4)	110.41(9)
B(10)-B(9)-B(3)	110.48(9)
B(4)-B(9)-B(3)	61.38(7)

B(10)-B(9)-B(8)	60.70(8)
B(4)-B(9)-B(8)	107.36(9)
B(3)-B(9)-B(8)	59.06(7)
B(10)-B(9)-B(5)	60.87(7)
B(4)-B(9)-B(5)	58.93(7)
B(3)-B(9)-B(5)	107.44(9)
B(8)-B(9)-B(5)	105.79(9)
B(10)-B(9)-H(9)	121.5(6)
B(4)-B(9)-H(9)	119.3(6)
B(3)-B(9)-H(9)	119.1(6)
B(8)-B(9)-H(9)	123.8(6)
B(5)-B(9)-H(9)	123.9(6)
B(9)-B(10)-B(6)	109.94(9)
B(9)-B(10)-B(7)	110.01(10)
B(6)-B(10)-B(7)	59.99(7)
B(9)-B(10)-B(8)	60.59(8)
B(6)-B(10)-B(8)	106.59(9)
B(7)-B(10)-B(8)	59.30(7)
B(9)-B(10)-B(5)	60.68(7)
B(6)-B(10)-B(5)	59.05(7)
B(7)-B(10)-B(5)	106.40(9)
B(8)-B(10)-B(5)	105.57(9)
B(9)-B(10)-H(10)	120.2(6)
B(6)-B(10)-H(10)	121.7(6)
B(7)-B(10)-H(10)	120.4(6)
B(8)-B(10)-H(10)	122.4(6)
B(5)-B(10)-H(10)	124.7(6)
O(3)-Na(1)-O(6)	169.28(4)
O(3)-Na(1)-O(2)	91.03(3)
O(6)-Na(1)-O(2)	85.90(3)
O(3)-Na(1)-O(4)	70.39(3)
O(6)-Na(1)-O(4)	99.60(3)
O(2)-Na(1)-O(4)	94.76(3)
O(3)-Na(1)-O(5)	113.76(3)
O(6)-Na(1)-O(5)	69.53(3)
O(2)-Na(1)-O(5)	155.19(3)
O(4)-Na(1)-O(5)	92.81(3)
O(3)-Na(1)-O(1)	96.55(3)
O(6)-Na(1)-O(1)	92.13(3)
O(2)-Na(1)-O(1)	70.62(3)
O(4)-Na(1)-O(1)	160.64(3)
O(5)-Na(1)-O(1)	105.76(3)
C(14)-O(1)-C(12)	112.22(9)
C(14)-O(1)-Na(1)	117.82(7)
C(12)-O(1)-Na(1)	104.90(7)
C(13)-O(2)-C(15)	113.08(9)
C(13)-O(2)-Na(1)	114.32(7)
C(15)-O(2)-Na(1)	119.45(7)
C(16)-O(3)-C(18)	111.90(9)
C(16)-O(3)-Na(1)	116.03(7)
C(18)-O(3)-Na(1)	124.17(7)
C(19)-O(4)-C(17)	112.20(9)
C(19)-O(4)-Na(1)	119.46(7)
C(17)-O(4)-Na(1)	108.31(7)
C(20)-O(5)-C(22)	111.72(10)
C(20)-O(5)-Na(1)	110.28(7)
C(22)-O(5)-Na(1)	121.52(8)
C(21)-O(6)-C(23)	111.56(9)
C(21)-O(6)-Na(1)	117.04(7)
C(23)-O(6)-Na(1)	123.01(7)
O(1)-C(12)-C(13)	108.30(9)
O(2)-C(13)-C(12)	108.07(10)
O(3)-C(16)-C(17)	108.83(10)
O(4)-C(17)-C(16)	108.35(9)
O(5)-C(20)-C(21)	109.28(10)
O(6)-C(21)-C(20)	109.13(10)

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 jaka20. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 \text{h}^2 \text{a}^* \text{U11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	28(1)	30(1)	20(1)	8(1)	1(1)	10(1)
F(2)	21(1)	31(1)	21(1)	4(1)	0(1)	6(1)
C(1)	23(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	4(1)
C(2)	21(1)	16(1)	19(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(3)	23(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C(4)	26(1)	19(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	5(1)
C(5)	19(1)	20(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	4(1)
C(6)	20(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(7)	23(1)	20(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(8)	33(1)	18(1)	39(1)	1(1)	2(1)	2(1)

C(9)	31(1)	20(1)	38(1)	-6(1)	4(1)	-5(1)
C(10)	26(1)	28(1)	28(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
C(11)	25(1)	20(1)	23(1)	1(1)	1(1)	2(1)
B(1)	22(1)	17(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
B(2)	23(1)	18(1)	19(1)	0(1)	1(1)	2(1)
B(3)	28(1)	17(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
B(4)	26(1)	18(1)	22(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
B(5)	24(1)	21(1)	23(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
B(6)	21(1)	21(1)	20(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
B(7)	24(1)	17(1)	19(1)	2(1)	2(1)	2(1)
B(8)	30(1)	16(1)	22(1)	3(1)	1(1)	1(1)
B(9)	30(1)	16(1)	25(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
B(10)	26(1)	20(1)	23(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
Na(1)	26(1)	24(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(1)	28(1)	26(1)	32(1)	6(1)	1(1)	3(1)
O(2)	27(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
O(3)	29(1)	29(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	-6(1)
O(4)	25(1)	34(1)	25(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
O(5)	39(1)	30(1)	25(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
O(6)	28(1)	29(1)	27(1)	-2(1)	6(1)	-6(1)
C(12)	29(1)	32(1)	25(1)	6(1)	-2(1)	-5(1)
C(13)	29(1)	32(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
C(14)	37(1)	28(1)	50(1)	5(1)	-7(1)	5(1)
C(15)	32(1)	25(1)	32(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(16)	34(1)	29(1)	24(1)	3(1)	0(1)	2(1)
C(17)	31(1)	37(1)	22(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(18)	30(1)	40(1)	31(1)	-6(1)	6(1)	-10(1)
C(19)	27(1)	46(1)	38(1)	3(1)	-1(1)	-8(1)
C(20)	45(1)	24(1)	32(1)	1(1)	3(1)	-7(1)
C(21)	38(1)	33(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	-17(1)
C(22)	41(1)	46(1)	33(1)	-5(1)	7(1)	1(1)
C(23)	29(1)	44(1)	32(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka20.

	x	y	z	U(eq)
H(7A)	7591	2298	3869	28
H(8A)	6889	271	3625	36
H(9A)	5372	103	3018	36
H(10A)	4553	1981	2661	33
H(11A)	5239	4008	2909	27
H(1)	7861(9)	4077(11)	4387(4)	21(3)
H(2)	5266(9)	5823(10)	3446(4)	18(3)
H(3)	5988(10)	8068(12)	4145(4)	27(3)
H(4)	7912(9)	6766(11)	4816(4)	26(3)
H(5)	9571(10)	6098(11)	4185(4)	32(3)
H(6)	8785(10)	4274(12)	3375(4)	29(3)
H(7)	9699(9)	5532(10)	2731(4)	15(3)
H(8)	6594(9)	8106(11)	3122(4)	23(3)
H(9)	8316(10)	3994(12)	3994(4)	30(3)
H(10)	8905(10)	7134(12)	3112(5)	34(3)
H(12A)	7139	5920	56	35
H(12B)	5931	5310	-52	35
H(13A)	6544	3420	414	35
H(13B)	7218	3636	-77	35
H(14A)	6206	7644	500	58
H(14B)	5579	7256	988	58
H(14C)	5064	6878	424	58
H(15A)	8060	2346	907	44
H(15B)	9257	2977	914	44
H(15C)	8673	2391	393	44
H(16A)	8562	2747	1959	35
H(16B)	8050	3291	2460	35
H(17A)	9054	5221	2416	36
H(17B)	9889	4017	2429	36
H(18A)	6749	2530	1580	50
H(18B)	6002	3789	1466	50
H(18C)	6190	3227	2036	50
H(19A)	10502	6348	1994	56
H(19B)	10809	5814	1452	56
H(19C)	11193	5036	1966	56
H(20A)	8727	9614	1346	41
H(20B)	7759	8929	989	41
H(21A)	9356	8858	566	41
H(21B)	10020	8196	1055	41
H(22A)	7972	9141	2118	60
H(22B)	7537	7708	2217	60
H(22C)	6914	8593	1781	60
H(23A)	9638	7096	18	52
H(23B)	9416	5653	208	52
H(23C)	10411	6479	481	52

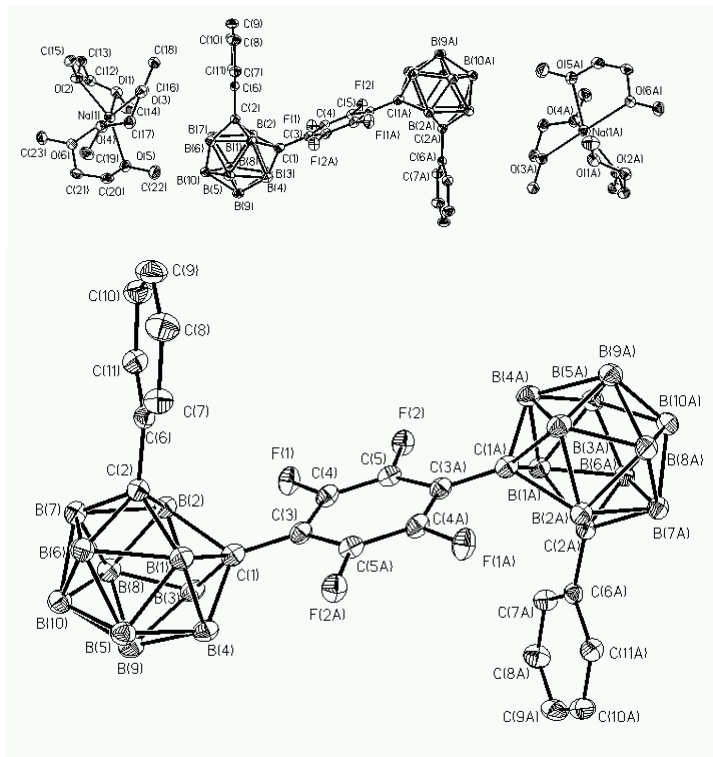


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka21.

Identification code	jaka21
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C22 H34 B2O, 2(C12 H30 Na O6)
Formula weight	1101.39
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 12.1461(3) Å alpha = 90 deg. b = 10.2658(3) Å beta = 95.4480(10) deg. c = 25.8117(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	3203.91(14) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.142 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹
F(000)	1176
Crystal size, colour and habit	0.31 x 0.30 x 0.13 mm ³ , dark green plate
Theta range for data collection	3.44 to 69.77 deg.
Index ranges	-13<=h<=14, -12<=k<=12, -31<=l<=30
Reflections collected / unique	38779 / 5860 [R(int) = 0.0200]
Completeness to theta = 69.77	97.0%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9176 and 0.8180
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5860 / 0 / 407
Goodness-of-fit on F ²	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0803 [5671]
R indices (all data)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0811
Largest diff. peak and hole	0.208 and -0.216 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka21. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6504(1)	5821(1)	4280(1)	18(1)
C(2)	6977(1)	4582(1)	3558(1)	17(1)
C(3)	5748(1)	5397(1)	4634(1)	19(1)
C(4)	4599(1)	5663(1)	4552(1)	20(1)
C(5)	3885(1)	5296(1)	4905(1)	20(1)
C(6)	6508(1)	3289(1)	3415(1)	18(1)
C(7)	6990(1)	2148(1)	3627(1)	23(1)
C(8)	6570(1)	933(1)	3481(1)	28(1)
C(9)	5657(1)	830(1)	3116(1)	28(1)
C(10)	5167(1)	1951(1)	2903(1)	26(1)
C(11)	5582(1)	3166(1)	3052(1)	22(1)
B(1)	7665(1)	4846(1)	4151(1)	18(1)
B(2)	6142(1)	5903(1)	3598(1)	18(1)
B(3)	6595(1)	7275(1)	4029(1)	20(1)
B(4)	7707(1)	6495(1)	4435(1)	20(1)
B(5)	8730(1)	6032(1)	4028(1)	20(1)
B(6)	8286(1)	4947(1)	3519(1)	19(1)
B(7)	7192(1)	5703(1)	3123(1)	19(1)
B(8)	6969(1)	7260(1)	3385(1)	20(1)
B(9)	8005(1)	7550(1)	3918(1)	22(1)
B(10)	8352(1)	6633(1)	3379(1)	21(1)

Na(1)	7993(1)	5588(1)	1225(1)	22(1)
O(1)	6281(1)	5733(1)	665(1)	25(1)
O(2)	7989(1)	3978(1)	561(1)	26(1)
O(3)	7407(1)	3995(1)	1787(1)	27(1)
O(4)	9557(1)	4678(1)	1727(1)	25(1)
O(5)	8292(1)	7781(1)	1592(1)	29(1)
O(6)	8919(1)	6921(1)	667(1)	24(1)
C(12)	6558(1)	5316(1)	166(1)	27(1)
C(13)	6995(1)	3952(1)	220(1)	27(1)
C(14)	5753(1)	6975(1)	642(1)	34(1)
C(15)	8445(1)	2718(1)	661(1)	28(1)
C(16)	8253(1)	3351(1)	2109(1)	29(1)
C(17)	9213(1)	4264(1)	2214(1)	28(1)
C(18)	6457(1)	3193(1)	1675(1)	33(1)
C(19)	10559(1)	5397(1)	1791(1)	34(1)
C(20)	8501(1)	8701(1)	1201(1)	30(1)
C(21)	9323(1)	8136(1)	866(1)	30(1)
C(22)	7610(1)	8312(1)	1958(1)	39(1)
C(23)	9613(1)	6400(1)	305(1)	31(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka21.

C(1)-C(3)	1.4242(13)
C(1)-B(4)	1.6316(14)
C(1)-B(3)	1.6353(13)
C(1)-B(2)	1.7751(13)
C(1)-B(1)	1.7861(14)
C(2)-C(6)	1.4773(12)
C(2)-B(6)	1.6464(13)
C(2)-B(7)	1.6466(13)
C(2)-B(1)	1.6936(13)
C(2)-B(2)	1.7030(13)
C(3)-C(4)	1.4190(14)
C(3)-C(5)#1	1.4209(13)
C(4)-C(5)	1.3680(14)
C(5)-C(3)#1	1.4210(13)
C(6)-C(7)	1.3982(13)
C(6)-C(11)	1.3994(13)
C(7)-C(8)	1.3862(14)
C(8)-C(9)	1.3894(15)
C(9)-C(10)	1.3860(15)
C(10)-C(11)	1.3865(14)
B(1)-B(5)	1.8253(15)
B(1)-B(4)	1.8429(15)
B(1)-B(6)	1.8635(15)
B(1)-H(1)	1.091(11)
B(2)-B(8)	1.8320(15)
B(2)-B(3)	1.8455(15)
B(2)-B(7)	1.8627(15)
B(2)-H(2)	1.091(11)
B(3)-B(8)	1.7632(14)
B(3)-B(9)	1.7850(15)
B(3)-B(4)	1.8152(15)
B(3)-H(3)	1.099(12)
B(4)-B(5)	1.7660(15)
B(4)-B(9)	1.7820(15)
B(4)-H(4)	1.084(11)
B(5)-B(6)	1.7666(15)
B(5)-B(9)	1.7988(15)
B(5)-B(10)	1.8023(15)
B(5)-H(5)	1.097(12)
B(6)-B(10)	1.7711(15)
B(6)-B(7)	1.7757(14)
B(6)-H(6)	1.086(12)
B(7)-B(8)	1.7670(14)
B(7)-B(10)	1.7764(15)
B(7)-H(7)	1.080(12)
B(8)-B(9)	1.7991(15)
B(8)-B(10)	1.8006(15)
B(8)-H(8)	1.093(12)
B(9)-B(10)	1.7626(15)
B(9)-H(9)	1.092(13)
B(10)-H(10)	1.088(13)
Na(1)-O(3)	2.3419(8)
Na(1)-O(6)	2.3481(8)
Na(1)-O(2)	2.3810(8)
Na(1)-O(4)	2.3859(8)
Na(1)-O(1)	2.4216(8)
Na(1)-O(5)	2.4562(8)
Na(1)-C(12)	3.1108(10)
O(1)-C(14)	1.4258(13)
O(1)-C(12)	1.4272(12)
O(2)-C(15)	1.4206(12)
O(2)-C(13)	1.4244(12)
O(3)-C(16)	1.4222(13)
O(3)-C(18)	1.4238(13)
O(4)-C(19)	1.4203(13)
O(4)-C(17)	1.4256(12)

O(5)-C(22)	1.4229(13)
O(5)-C(20)	1.4231(13)
O(6)-C(21)	1.4179(12)
O(6)-C(23)	1.4231(12)
C(12)-C(13)	1.4990(15)
C(16)-C(17)	1.5005(15)
C(20)-C(21)	1.4984(15)

C(3)-C(1)-B(4)	126.09(8)
C(3)-C(1)-B(3)	127.30(8)
B(4)-C(1)-B(3)	67.51(6)
C(3)-C(1)-B(2)	122.48(8)
B(4)-C(1)-B(2)	110.78(7)
B(3)-C(1)-B(2)	65.37(6)
C(3)-C(1)-B(1)	121.11(7)
B(4)-C(1)-B(1)	65.08(6)
B(3)-C(1)-B(1)	110.68(7)
B(2)-C(1)-B(1)	88.15(6)
C(6)-C(2)-B(6)	122.72(8)
C(6)-C(2)-B(7)	122.61(8)
B(6)-C(2)-B(7)	65.26(6)
C(6)-C(2)-B(1)	121.08(7)
B(6)-C(2)-B(1)	67.81(6)
B(7)-C(2)-B(1)	114.03(7)
C(6)-C(2)-B(2)	120.89(8)
B(6)-C(2)-B(2)	113.98(7)
B(7)-C(2)-B(2)	67.55(6)
B(1)-C(2)-B(2)	93.66(7)
C(4)-C(3)-C(5)#1	116.54(9)
C(4)-C(3)-C(1)	122.06(8)
C(5)#1-C(3)-C(1)	121.39(9)
C(5)-C(4)-C(3)	121.66(9)
C(4)-C(5)-C(3)#1	121.79(9)
C(7)-C(6)-C(11)	117.85(9)
C(7)-C(6)-C(2)	121.15(8)
C(11)-C(6)-C(2)	120.99(8)
C(8)-C(7)-C(6)	121.20(9)
C(7)-C(8)-C(9)	120.12(9)
C(10)-C(9)-C(8)	119.47(9)
C(9)-C(10)-C(11)	120.37(9)
C(10)-C(11)-C(6)	120.99(9)
C(2)-B(1)-C(1)	85.83(6)
C(2)-B(1)-B(5)	104.30(7)
C(1)-B(1)-B(5)	104.10(7)
C(2)-B(1)-B(4)	119.93(7)
C(1)-B(1)-B(4)	53.41(5)
B(5)-B(1)-B(4)	57.56(6)
C(2)-B(1)-B(6)	54.89(5)
C(1)-B(1)-B(6)	121.62(7)
B(5)-B(1)-B(6)	57.22(6)
B(4)-B(1)-B(6)	107.38(7)
C(2)-B(1)-H(1)	118.7(6)
C(1)-B(1)-H(1)	116.9(6)
B(5)-B(1)-H(1)	120.8(6)
B(4)-B(1)-H(1)	118.7(6)
B(6)-B(1)-H(1)	119.5(6)
C(2)-B(2)-C(1)	85.90(6)
C(2)-B(2)-B(8)	103.96(7)
C(1)-B(2)-B(8)	104.02(7)
C(2)-B(2)-B(3)	119.91(7)
C(1)-B(2)-B(3)	53.66(5)
B(8)-B(2)-B(3)	57.30(6)
C(2)-B(2)-B(7)	54.78(5)
C(1)-B(2)-B(7)	121.75(7)
B(8)-B(2)-B(7)	57.13(6)
B(3)-B(2)-B(7)	107.26(7)
C(2)-B(2)-H(2)	117.9(6)
C(1)-B(2)-H(2)	117.5(6)
B(8)-B(2)-H(2)	121.2(6)
B(3)-B(2)-H(2)	119.8(6)
B(7)-B(2)-H(2)	118.6(6)
C(1)-B(3)-B(8)	113.50(7)
C(1)-B(3)-B(9)	108.05(8)
B(8)-B(3)-B(9)	60.93(6)
C(1)-B(3)-B(4)	56.15(6)
B(8)-B(3)-B(4)	107.25(7)
B(9)-B(3)-B(4)	59.33(6)
C(1)-B(3)-B(2)	60.97(6)
B(9)-B(3)-B(2)	60.96(6)
B(9)-B(3)-B(2)	105.08(7)
B(4)-B(3)-B(2)	100.03(7)
C(1)-B(3)-H(3)	116.3(6)
B(8)-B(3)-H(3)	120.6(6)
B(9)-B(3)-H(3)	126.0(6)
B(4)-B(3)-H(3)	126.6(6)
B(2)-B(3)-H(3)	122.5(6)
C(1)-B(4)-B(5)	113.84(8)
C(1)-B(4)-B(9)	108.36(7)
B(5)-B(4)-B(9)	60.92(6)
C(1)-B(4)-B(3)	56.34(6)
B(5)-B(4)-B(3)	107.58(7)

B(9)-B(4)-B(3)	59.49(6)
C(1)-B(4)-B(1)	61.51(6)
B(5)-B(4)-B(1)	60.72(6)
B(9)-B(4)-B(1)	105.09(7)
B(3)-B(4)-B(1)	100.65(7)
C(1)-B(4)-H(4)	115.6(6)
B(5)-B(4)-H(4)	121.2(6)
B(9)-B(4)-H(4)	125.7(6)
B(3)-B(4)-H(4)	125.5(6)
B(1)-B(4)-H(4)	122.9(6)
B(4)-B(5)-B(6)	115.45(8)
B(4)-B(5)-B(9)	59.97(6)
B(6)-B(5)-B(9)	108.58(7)
B(4)-B(5)-B(10)	109.19(7)
B(6)-B(5)-B(10)	59.50(6)
B(9)-B(5)-B(10)	58.61(6)
B(4)-B(5)-B(1)	61.72(6)
B(6)-B(5)-B(1)	62.48(6)
B(9)-B(5)-B(1)	105.14(7)
B(10)-B(5)-B(1)	105.53(7)
B(4)-B(5)-H(5)	117.6(6)
B(6)-B(5)-H(5)	119.4(6)
B(9)-B(5)-H(5)	122.0(6)
B(10)-B(5)-H(5)	122.7(6)
B(1)-B(5)-H(5)	124.4(6)
C(2)-B(6)-B(5)	109.02(7)
C(2)-B(6)-B(10)	107.32(7)
B(5)-B(6)-B(10)	61.25(6)
C(2)-B(6)-B(7)	57.37(6)
B(5)-B(6)-B(7)	108.13(7)
B(10)-B(6)-B(7)	60.11(6)
C(2)-B(6)-B(1)	57.30(5)
B(5)-B(6)-B(1)	60.30(6)
B(10)-B(6)-B(1)	105.21(7)
B(7)-B(6)-B(1)	100.66(7)
C(2)-B(6)-H(6)	116.9(6)
B(5)-B(6)-H(6)	123.1(6)
B(10)-B(6)-H(6)	127.0(6)
B(7)-B(6)-H(6)	124.1(6)
B(1)-B(6)-H(6)	122.4(6)
C(2)-B(7)-B(8)	109.35(7)
C(2)-B(7)-B(6)	57.36(6)
B(8)-B(7)-B(6)	108.00(7)
C(2)-B(7)-B(10)	107.07(7)
B(8)-B(7)-B(10)	61.08(6)
B(6)-B(7)-B(10)	59.82(6)
C(2)-B(7)-B(2)	57.67(5)
B(8)-B(7)-B(2)	60.56(6)
B(6)-B(7)-B(2)	101.04(7)
B(10)-B(7)-B(2)	105.31(7)
C(2)-B(7)-H(7)	117.8(6)
B(8)-B(7)-H(7)	122.6(6)
B(6)-B(7)-H(7)	124.0(6)
B(10)-B(7)-H(7)	126.1(6)
B(2)-B(7)-H(7)	122.9(6)
B(3)-B(8)-B(7)	115.52(7)
B(3)-B(8)-B(9)	60.13(6)
B(7)-B(8)-B(9)	108.67(7)
B(3)-B(8)-B(10)	109.53(7)
B(7)-B(8)-B(10)	59.72(6)
B(9)-B(8)-B(10)	58.64(6)
B(3)-B(8)-B(2)	61.74(6)
B(7)-B(8)-B(2)	62.31(6)
B(9)-B(8)-B(2)	105.07(7)
B(10)-B(8)-B(2)	105.60(7)
B(3)-B(8)-H(8)	118.1(6)
B(7)-B(8)-H(8)	118.6(6)
B(9)-B(8)-H(8)	122.5(6)
B(10)-B(8)-H(8)	122.2(6)
B(2)-B(8)-H(8)	124.5(7)
B(10)-B(9)-B(4)	110.28(8)
B(10)-B(9)-B(3)	110.28(8)
B(4)-B(9)-B(3)	61.18(6)
B(10)-B(9)-B(5)	60.79(6)
B(4)-B(9)-B(5)	59.10(6)
B(3)-B(9)-B(5)	107.47(7)
B(10)-B(9)-B(8)	60.72(6)
B(4)-B(9)-B(8)	107.15(7)
B(3)-B(9)-B(8)	58.94(6)
B(5)-B(9)-B(8)	105.90(7)
B(10)-B(9)-H(9)	120.9(7)
B(4)-B(9)-H(9)	119.9(7)
B(3)-B(9)-H(9)	119.9(7)
B(5)-B(9)-H(9)	123.5(7)
B(8)-B(9)-H(9)	123.7(7)
B(9)-B(10)-B(6)	110.02(7)
B(9)-B(10)-B(7)	109.90(8)
B(6)-B(10)-B(7)	60.07(6)
B(9)-B(10)-B(8)	60.64(6)
B(6)-B(10)-B(8)	106.72(7)
B(7)-B(10)-B(8)	59.20(6)

B(9)-B(10)-B(5)	60.59(6)
B(6)-B(10)-B(5)	59.25(6)
B(7)-B(10)-B(5)	106.54(7)
B(8)-B(10)-B(5)	105.69(7)
B(9)-B(10)-H(10)	121.5(7)
B(6)-B(10)-H(10)	120.6(7)
B(7)-B(10)-H(10)	119.3(7)
B(8)-B(10)-H(10)	122.6(7)
B(5)-B(10)-H(10)	125.1(7)
O(3)-Na(1)-O(6)	168.00(3)
O(3)-Na(1)-O(2)	88.91(3)
O(6)-Na(1)-O(2)	86.12(3)
O(3)-Na(1)-O(4)	70.30(3)
O(6)-Na(1)-O(4)	99.13(3)
O(2)-Na(1)-O(4)	93.82(3)
O(3)-Na(1)-O(1)	96.78(3)
O(6)-Na(1)-O(1)	91.87(3)
O(2)-Na(1)-O(1)	70.73(3)
O(4)-Na(1)-O(1)	160.46(3)
O(3)-Na(1)-O(5)	116.33(3)
O(6)-Na(1)-O(5)	68.92(3)
O(2)-Na(1)-O(5)	154.74(3)
O(4)-Na(1)-O(5)	93.92(3)
O(1)-Na(1)-O(5)	105.13(3)
O(3)-Na(1)-C(12)	107.67(3)
O(6)-Na(1)-C(12)	77.01(3)
O(2)-Na(1)-C(12)	48.89(3)
O(4)-Na(1)-C(12)	142.44(3)
O(1)-Na(1)-C(12)	26.32(3)
O(5)-Na(1)-C(12)	118.12(3)
C(14)-O(1)-C(12)	111.94(8)
C(14)-O(1)-Na(1)	115.95(6)
C(12)-O(1)-Na(1)	104.89(6)
C(15)-O(2)-C(13)	112.88(8)
C(15)-O(2)-Na(1)	121.77(6)
C(13)-O(2)-Na(1)	113.68(6)
C(16)-O(3)-C(18)	112.10(8)
C(16)-O(3)-Na(1)	116.21(6)
C(18)-O(3)-Na(1)	124.50(6)
C(19)-O(4)-C(17)	111.79(8)
C(19)-O(4)-Na(1)	119.30(6)
C(17)-O(4)-Na(1)	108.13(6)
C(22)-O(5)-C(20)	111.77(9)
C(22)-O(5)-Na(1)	122.25(7)
C(20)-O(5)-Na(1)	111.36(6)
C(21)-O(6)-C(23)	111.22(8)
C(21)-O(6)-Na(1)	117.47(6)
C(23)-O(6)-Na(1)	122.13(6)
O(1)-C(12)-C(13)	108.00(8)
O(1)-C(12)-Na(1)	48.79(4)
C(13)-C(12)-Na(1)	80.73(5)
O(2)-C(13)-C(12)	108.16(8)
O(3)-C(16)-C(17)	108.71(8)
O(4)-C(17)-C(16)	108.38(8)
O(5)-C(20)-C(21)	109.05(9)
O(6)-C(21)-C(20)	108.78(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+1,-y+1,-z+1

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka21. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 pi² [h² a² U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	21(1)	17(1)	17(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(2)	18(1)	17(1)	17(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(3)	22(1)	16(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(4)	24(1)	19(1)	17(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(5)	20(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	3(1)
C(6)	19(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(7)	22(1)	21(1)	26(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(8)	30(1)	19(1)	34(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(9)	31(1)	20(1)	35(1)	-5(1)	4(1)	-5(1)
C(10)	24(1)	28(1)	27(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
C(11)	23(1)	21(1)	22(1)	1(1)	1(1)	1(1)
B(1)	19(1)	18(1)	18(1)	0(1)	1(1)	1(1)
B(2)	20(1)	17(1)	17(1)	0(1)	2(1)	2(1)
B(3)	25(1)	17(1)	18(1)	0(1)	1(1)	1(1)
B(4)	22(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
B(5)	19(1)	21(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
B(6)	18(1)	20(1)	18(1)	1(1)	2(1)	0(1)
B(7)	20(1)	18(1)	18(1)	1(1)	2(1)	1(1)
B(8)	25(1)	16(1)	18(1)	1(1)	2(1)	1(1)
B(9)	26(1)	18(1)	21(1)	0(1)	1(1)	-2(1)

B(10)	22(1)	20(1)	21(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
Na(1)	22(1)	22(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	25(1)	24(1)	27(1)	4(1)	1(1)	2(1)
O(2)	24(1)	23(1)	28(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
O(3)	25(1)	30(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-4(1)
O(4)	22(1)	32(1)	22(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
O(5)	34(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
O(6)	23(1)	27(1)	24(1)	-3(1)	5(1)	-6(1)
C(12)	24(1)	32(1)	23(1)	5(1)	-2(1)	-4(1)
C(13)	25(1)	31(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	31(1)	26(1)	43(1)	2(1)	-7(1)	4(1)
C(15)	30(1)	25(1)	30(1)	-2(1)	4(1)	4(1)
C(16)	33(1)	29(1)	24(1)	4(1)	3(1)	2(1)
C(17)	28(1)	35(1)	20(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(18)	29(1)	40(1)	31(1)	-5(1)	7(1)	-10(1)
C(19)	25(1)	42(1)	33(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(20)	35(1)	24(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(21)	31(1)	30(1)	28(1)	-3(1)	3(1)	-12(1)
C(22)	39(1)	48(1)	31(1)	-9(1)	9(1)	-1(1)
C(23)	25(1)	40(1)	29(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka21.

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	4317	6106	4245	24
H(5A)	3123	5511	4840	24
H(7A)	7616	2206	3876	28
H(8A)	6908	169	3631	33
H(9A)	5371	-2	3014	34
H(10A)	4544	1886	2652	31
H(11A)	5233	3927	2906	26
H(1)	7857(9)	4016(11)	4407(4)	21(3)
H(2)	5270(9)	5801(11)	3459(4)	20(3)
H(3)	6017(10)	8010(12)	4153(5)	27(3)
H(4)	7914(10)	6676(11)	4846(4)	24(3)
H(5)	9589(10)	5991(12)	4201(5)	29(3)
H(6)	8808(10)	4183(11)	3385(4)	25(3)
H(7)	6977(10)	5469(11)	2718(5)	27(3)
H(8)	6648(10)	8035(12)	3122(5)	28(3)
H(9)	8382(11)	8500(13)	4005(5)	34(3)
H(10)	8930(11)	7000(12)	3117(5)	32(3)
H(12A)	7125	5899	41	32
H(12B)	5895	5340	-88	32
H(13A)	6444	3379	363	32
H(13B)	7147	3610	-125	32
H(14A)	6244	7620	505	51
H(14B)	5588	7233	991	51
H(14C)	5063	6924	412	51
H(15A)	7920	2183	833	42
H(15B)	9137	2795	887	42
H(15C)	8593	2309	332	42
H(16A)	8491	2556	1933	34
H(16B)	7970	3090	2441	34
H(17A)	8991	5026	2414	34
H(17B)	9830	3816	2420	34
H(18A)	6676	2373	1519	49
H(18B)	5920	3645	1431	49
H(18C)	6122	3008	1998	49
H(19A)	10463	6156	2013	50
H(19B)	10756	5688	1451	50
H(19C)	11150	4842	1955	50
H(20A)	8796	9517	1365	35
H(20B)	7804	8908	986	35
H(21A)	9431	8737	575	36
H(21B)	10044	8014	1073	36
H(22A)	7973	9076	2125	58
H(22B)	7490	7656	2223	58
H(22C)	6896	8570	1778	58
H(23A)	9611	6984	4	46
H(23B)	9338	5541	189	46
H(23C)	10369	6316	471	46

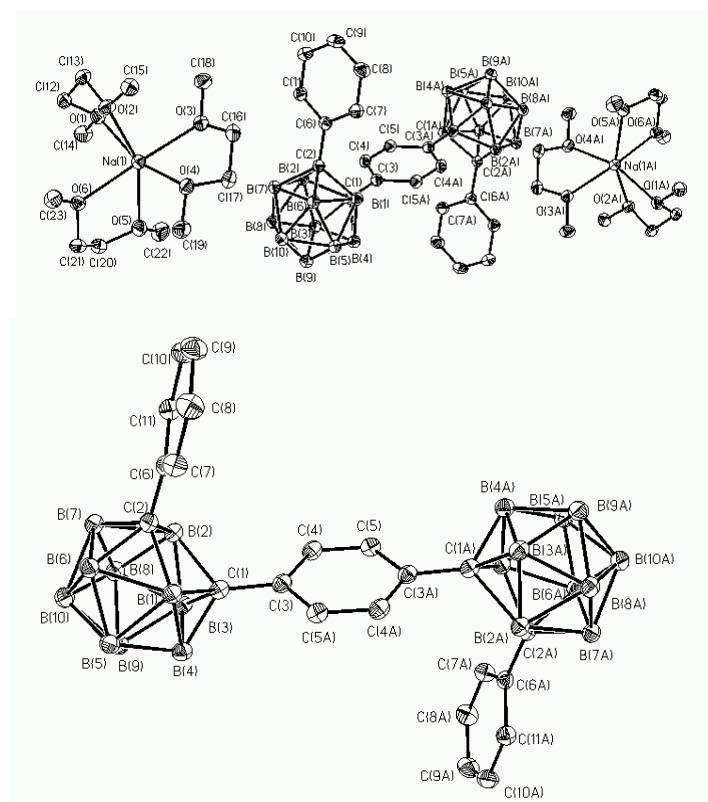


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka23.

Identification code	jaka23
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₇ B ₁₁ N ₂
Formula weight	496.49
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 24.2528(8) Å alpha = 90 deg. b = 11.4383(4) Å beta = 106.751(2) deg. c = 21.4261(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	5691.6(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.159 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.061 mm ⁻¹
F(000)	2096
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.28 x 0.20 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.98 to 24.97 deg.
Index ranges	-28<h<=28, -13<k<=13, -25<l<=25
Reflections collected / unique	61515 / 9870 [R(int) = 0.098]
Completeness to theta = 24.97	98.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9879 and 0.9819
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9870 / 0 / 793
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1214 [6819]
R indices (all data)	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1388
Largest diff. peak and hole	0.319 and -0.229 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron were refined isotropically.

C(9)	1260(1)	252(2)	3635(1)	30(1)
C(10)	745(1)	306(2)	3792(1)	35(1)
C(11)	619(1)	-517(2)	4203(1)	39(1)
C(12)	1014(1)	-1391(2)	4465(1)	41(1)
C(13)	1534(1)	-1415(2)	4332(1)	38(1)
C(14)	1662(1)	-593(2)	3917(1)	34(1)
C(15)	1521(1)	2841(2)	1772(1)	29(1)
C(16)	1961(1)	2653(2)	1493(1)	31(1)
C(17)	1992(1)	3311(2)	961(1)	33(1)
C(18)	1584(1)	4150(2)	703(1)	39(1)
C(19)	1143(1)	4345(2)	982(1)	41(1)
C(20)	1114(1)	3700(2)	1519(1)	36(1)
C(21)	1111(1)	36(2)	2018(1)	29(1)
C(22)	396(1)	-312(2)	1620(1)	31(1)
C(23)	-118(1)	431(2)	1718(1)	35(1)
C(24)	68(1)	1668(2)	1955(1)	40(1)
C(25)	-388(1)	-158(2)	2201(1)	42(1)
C(26)	-583(1)	536(2)	1057(1)	41(1)
N(3)	3501(1)	4234(2)	1866(1)	32(1)
N(4)	3675(1)	3015(2)	1094(1)	32(1)
B(12)	3661(1)	4225(2)	1273(1)	32(1)
B(13)	3781(1)	6734(2)	1196(1)	34(1)
B(14)	3156(1)	6251(2)	589(1)	35(1)
B(15)	3382(1)	5329(2)	44(1)	35(1)
B(16)	4151(1)	5253(2)	323(1)	34(1)
B(17)	4412(1)	6683(2)	250(1)	38(1)
B(18)	4191(1)	7602(2)	802(1)	38(1)
B(19)	3425(1)	7672(2)	542(1)	39(1)
B(20)	3183(1)	6792(2)	-177(1)	37(1)
B(21)	3795(1)	6174(2)	-343(1)	36(1)
B(22)	3820(1)	7635(2)	-42(1)	39(1)
C(27)	3425(1)	3071(2)	2042(1)	31(1)
C(28)	3526(1)	2335(2)	1570(1)	30(1)
C(29)	3463(1)	1138(2)	1619(1)	34(1)
C(30)	3293(1)	679(2)	2136(1)	34(1)
C(31)	3180(1)	1435(2)	2606(1)	34(1)
C(32)	3253(1)	2639(2)	2558(1)	33(1)
C(33)	3240(1)	-623(2)	2195(1)	44(1)
C(34)	2965(1)	965(2)	3150(1)	39(1)
C(35)	3422(1)	5151(2)	2292(1)	32(1)
C(36)	3867(1)	5418(2)	2848(1)	37(1)
C(37)	3800(1)	6306(2)	3258(1)	38(1)
C(38)	3282(1)	6896(2)	3127(1)	42(1)
C(39)	2834(1)	6600(2)	2581(1)	39(1)
C(40)	2899(1)	5738(2)	2165(1)	34(1)
C(41)	3830(1)	2407(2)	579(1)	32(1)
C(42)	3420(1)	2192(2)	-11(1)	36(1)
C(43)	3565(1)	1548(2)	-488(1)	43(1)
C(44)	4115(1)	1121(2)	-380(1)	48(1)
C(45)	4522(1)	1313(2)	216(1)	48(1)
C(46)	4379(1)	1945(2)	696(1)	41(1)
C(47)	3744(1)	5342(2)	863(1)	32(1)
C(48)	4371(1)	6160(2)	995(1)	35(1)
C(49)	4932(1)	5853(2)	1555(1)	40(1)
C(50)	4939(1)	4590(2)	1780(1)	52(1)
C(51)	5002(1)	6647(2)	2150(1)	53(1)
C(52)	5448(1)	6038(3)	1298(1)	53(1)

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka23. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1383(1)	1101(1)	3196(1)	29(1)
N(2)	1509(1)	2238(1)	2361(1)	29(1)
B(1)	1314(1)	1111(2)	2506(1)	29(1)
B(2)	797(1)	-1171(2)	2261(1)	32(1)
B(3)	1509(1)	-1222(2)	2199(1)	32(1)
B(4)	1537(1)	-336(2)	1533(1)	33(1)
B(5)	833(1)	268(2)	1182(1)	32(1)
B(6)	364(1)	-927(2)	871(1)	35(1)
B(7)	332(1)	-1804(2)	1545(1)	37(1)
B(8)	1028(1)	-2404(2)	1898(1)	37(1)
B(9)	1490(1)	-1879(2)	1444(1)	37(1)
B(10)	1075(1)	-953(2)	815(1)	33(1)
B(11)	762(1)	-2240(2)	1040(1)	38(1)
C(1)	1599(1)	2201(2)	3451(1)	28(1)
C(2)	1678(1)	2884(2)	2949(1)	29(1)
C(3)	1894(1)	4013(2)	3073(1)	32(1)
C(4)	2020(1)	4450(2)	3705(1)	34(1)
C(5)	1935(1)	3763(2)	4213(1)	34(1)
C(6)	1724(1)	2623(2)	4085(1)	32(1)
C(7)	2235(1)	5692(2)	3840(1)	44(1)
C(8)	2066(1)	4255(2)	4895(1)	41(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka23.

N(1)-C(1)	1.411(3)
N(1)-B(1)	1.441(3)
N(1)-C(9)	1.441(3)
N(2)-C(2)	1.415(2)
N(2)-B(1)	1.437(3)
N(2)-C(15)	1.446(2)
B(1)-C(21)	1.597(3)
B(2)-C(21)	1.727(3)
B(2)-C(22)	1.740(3)
B(2)-B(3)	1.772(3)
B(2)-B(7)	1.776(3)
B(2)-B(8)	1.779(4)
B(2)-H(2)	1.086(19)
B(3)-C(21)	1.715(3)
B(3)-B(4)	1.768(3)
B(3)-B(9)	1.772(3)
B(3)-B(8)	1.781(4)
B(3)-H(3)	1.07(2)
B(4)-C(21)	1.718(3)
B(4)-B(10)	1.768(3)
B(4)-B(9)	1.775(4)
B(4)-B(5)	1.794(3)
B(4)-H(4)	1.09(2)
B(5)-C(22)	1.737(3)
B(5)-C(21)	1.744(3)
B(5)-B(6)	1.781(3)
B(5)-B(10)	1.783(3)
B(5)-H(5)	1.10(2)

B(6)-C(22)	1.732(3)
B(6)-B(10)	1.764(3)
B(6)-B(11)	1.766(4)
B(6)-B(7)	1.776(4)
B(6)-H(6)	1.06(2)
B(7)-C(22)	1.717(3)
B(7)-B(8)	1.776(4)
B(7)-B(11)	1.777(4)
B(7)-H(7)	1.10(2)
B(8)-B(11)	1.775(3)
B(8)-B(9)	1.786(4)
B(8)-H(18)	1.11(2)
B(9)-B(11)	1.777(4)
B(9)-B(10)	1.780(4)
B(9)-H(9)	1.09(2)
B(10)-B(11)	1.784(4)
B(10)-H(10)	1.09(2)
B(11)-H(11)	1.14(2)
C(1)-C(2)	1.387(3)
C(1)-C(6)	1.390(3)
C(2)-C(3)	1.390(3)
C(3)-C(4)	1.392(3)
C(3)-H(3A)	0.9500
C(4)-C(5)	1.405(3)
C(4)-C(7)	1.511(3)
C(5)-C(6)	1.399(3)
C(5)-C(8)	1.512(3)
C(9)-C(14)	1.382(3)
C(9)-C(10)	1.387(3)
C(10)-C(11)	1.381(3)
C(11)-C(12)	1.387(3)
C(12)-C(13)	1.374(3)
C(13)-C(14)	1.389(3)
C(15)-C(16)	1.382(3)
C(15)-C(20)	1.387(3)
C(16)-C(17)	1.385(3)
C(17)-C(18)	1.377(3)
C(18)-C(19)	1.384(3)
C(19)-C(20)	1.386(3)
C(21)-C(22)	1.743(3)
C(22)-C(23)	1.571(3)
C(23)-C(24)	1.527(3)
C(23)-C(25)	1.531(3)
C(23)-C(26)	1.539(3)
N(3)-C(27)	1.409(3)
N(3)-B(12)	1.432(3)
N(3)-C(35)	1.439(3)
N(4)-C(28)	1.412(3)
N(4)-B(12)	1.440(3)
N(4)-C(41)	1.441(3)
B(12)-C(47)	1.595(3)
B(13)-C(47)	1.737(3)
B(13)-C(48)	1.737(3)
B(13)-B(14)	1.777(3)
B(13)-B(19)	1.778(4)
B(13)-B(18)	1.780(4)
B(13)-H(13)	1.089(19)
B(14)-C(47)	1.725(3)
B(14)-B(19)	1.764(4)
B(14)-B(15)	1.771(4)
B(14)-B(20)	1.772(3)
B(14)-H(14)	1.04(2)
B(15)-C(47)	1.721(3)
B(15)-B(21)	1.763(4)
B(15)-B(20)	1.768(4)
B(15)-B(16)	1.790(3)
B(15)-H(15)	1.14(2)
B(16)-C(47)	1.728(3)
B(16)-C(48)	1.730(3)
B(16)-B(17)	1.777(4)
B(16)-B(21)	1.784(3)
B(16)-H(16)	1.08(2)
B(17)-C(48)	1.736(3)
B(17)-B(21)	1.759(4)
B(17)-B(22)	1.767(4)
B(17)-B(18)	1.777(4)
B(17)-H(17)	1.11(2)
B(18)-C(48)	1.725(3)
B(18)-B(22)	1.774(4)
B(18)-B(19)	1.780(4)
B(18)-H(18)	1.16(2)
B(19)-B(22)	1.782(4)
B(19)-B(20)	1.792(4)
B(19)-H(19)	1.13(2)
B(20)-B(21)	1.770(4)
B(20)-B(22)	1.772(4)
B(20)-H(20)	1.10(2)
B(21)-B(22)	1.785(4)
B(21)-H(21)	1.10(2)
B(22)-H(22)	1.06(2)
C(27)-C(32)	1.381(3)

C(27)-C(28)	1.391(3)
C(28)-C(29)	1.384(3)
C(29)-C(30)	1.392(3)
C(30)-C(31)	1.413(3)
C(30)-C(33)	1.503(3)
C(31)-C(32)	1.396(3)
C(31)-C(34)	1.507(3)
C(35)-C(40)	1.390(3)
C(35)-C(36)	1.390(3)
C(36)-C(37)	1.384(3)
C(37)-C(38)	1.382(3)
C(38)-C(39)	1.390(3)
C(39)-C(40)	1.369(3)
C(41)-C(46)	1.386(3)
C(41)-C(42)	1.386(3)
C(42)-C(43)	1.385(3)
C(43)-C(44)	1.375(3)
C(44)-C(45)	1.388(3)
C(45)-C(46)	1.382(3)
C(47)-C(48)	1.738(3)
C(48)-C(49)	1.573(3)
C(49)-C(52)	1.520(3)
C(49)-C(50)	1.522(3)
C(49)-C(51)	1.534(3)
C(1)-N(1)-B(1)	108.07(16)
C(1)-N(1)-C(9)	118.14(15)
B(1)-N(1)-C(9)	133.74(17)
C(2)-N(2)-B(1)	107.77(16)
C(2)-N(2)-C(15)	117.04(16)
B(1)-N(2)-C(15)	134.94(17)
N(2)-B(1)-N(1)	106.32(17)
N(2)-B(1)-C(21)	127.51(18)
N(1)-B(1)-C(21)	125.99(19)
C(21)-B(2)-C(22)	60.36(12)
C(21)-B(2)-B(3)	58.66(13)
C(22)-B(2)-B(3)	107.12(16)
C(21)-B(2)-B(7)	106.88(16)
C(22)-B(2)-B(7)	58.46(13)
B(3)-B(2)-B(7)	108.10(17)
C(21)-B(2)-B(8)	106.25(17)
C(22)-B(2)-B(8)	106.09(16)
B(3)-B(2)-B(8)	60.20(14)
B(7)-B(2)-B(8)	59.97(14)
C(21)-B(2)-H(2)	119.4(10)
C(22)-B(2)-H(2)	118.3(10)
B(3)-B(2)-H(2)	124.0(10)
B(7)-B(2)-H(2)	122.5(10)
B(8)-B(2)-H(2)	127.3(10)
C(21)-B(3)-B(4)	59.10(13)
C(21)-B(3)-B(9)	106.56(17)
B(4)-B(3)-B(9)	60.20(14)
C(21)-B(3)-B(2)	59.36(13)
B(4)-B(3)-B(2)	107.84(17)
B(9)-B(3)-B(2)	108.26(17)
C(21)-B(3)-B(8)	106.70(17)
B(4)-B(3)-B(8)	108.43(17)
B(9)-B(3)-B(8)	60.36(14)
B(2)-B(3)-B(8)	60.08(14)
C(21)-B(3)-H(3)	116.9(12)
B(4)-B(3)-H(3)	122.1(12)
B(9)-B(3)-H(3)	128.5(12)
B(2)-B(3)-H(3)	116.9(11)
B(8)-B(3)-H(3)	124.8(12)
C(21)-B(4)-B(10)	106.51(16)
C(21)-B(4)-B(3)	58.91(13)
B(10)-B(4)-B(3)	108.11(18)
C(21)-B(4)-B(9)	106.25(17)
B(10)-B(4)-B(9)	60.31(14)
B(3)-B(4)-B(9)	60.01(14)
C(21)-B(4)-B(5)	59.50(12)
B(10)-B(4)-B(5)	60.06(14)
B(3)-B(4)-B(5)	107.83(17)
B(9)-B(4)-B(5)	108.30(18)
C(21)-B(4)-H(4)	116.5(10)
B(10)-B(4)-H(4)	127.4(10)
B(3)-B(4)-H(4)	119.3(10)
B(9)-B(4)-H(4)	127.2(11)
B(5)-B(4)-H(4)	119.3(11)
C(22)-B(5)-C(21)	60.12(12)
C(22)-B(5)-B(6)	59.00(13)
C(21)-B(5)-B(6)	106.46(16)
C(22)-B(5)-B(10)	105.59(17)
C(21)-B(5)-B(10)	104.76(17)
B(6)-B(5)-B(10)	59.35(14)
C(22)-B(5)-B(4)	106.38(16)
C(21)-B(5)-B(4)	58.09(12)
B(6)-B(5)-B(4)	106.87(18)
B(10)-B(5)-B(4)	59.24(13)
C(22)-B(5)-H(5)	120.3(10)
C(21)-B(5)-H(5)	119.4(10)

B(6)-B(5)-H(5)	124.8(10)
B(10)-B(5)-H(5)	127.3(10)
B(4)-B(5)-H(5)	122.4(11)
C(22)-B(6)-B(10)	106.59(16)
C(22)-B(6)-B(11)	106.29(17)
B(10)-B(6)-B(11)	60.69(14)
C(22)-B(6)-B(7)	58.60(13)
B(10)-B(6)-B(7)	108.48(18)
B(11)-B(6)-B(7)	60.21(15)
C(22)-B(6)-B(5)	59.24(13)
B(10)-B(6)-B(5)	60.39(14)
B(11)-B(6)-B(5)	108.83(18)
B(7)-B(6)-B(5)	107.59(17)
C(22)-B(6)-H(6)	119.1(12)
B(10)-B(6)-H(6)	124.4(11)
B(11)-B(6)-H(6)	125.8(12)
B(7)-B(6)-H(6)	121.4(12)
B(5)-B(6)-H(6)	118.9(12)
C(22)-B(7)-B(2)	59.74(13)
C(22)-B(7)-B(6)	59.43(13)
B(2)-B(7)-B(6)	107.88(17)
C(22)-B(7)-B(8)	107.20(17)
B(2)-B(7)-B(8)	60.10(14)
B(6)-B(7)-B(8)	107.86(18)
C(22)-B(7)-B(11)	106.48(18)
B(2)-B(7)-B(11)	107.68(18)
B(6)-B(7)-B(11)	59.62(14)
B(8)-B(7)-B(11)	59.92(14)
C(22)-B(7)-H(7)	118.6(11)
B(2)-B(7)-H(7)	119.9(11)
B(6)-B(7)-H(7)	120.9(11)
B(8)-B(7)-H(7)	124.8(11)
B(11)-B(7)-H(7)	125.9(11)
B(11)-B(8)-B(7)	60.06(14)
B(11)-B(8)-B(2)	107.66(18)
B(7)-B(8)-B(2)	59.94(14)
B(11)-B(8)-B(3)	107.44(18)
B(7)-B(8)-B(3)	107.69(18)
B(2)-B(8)-B(3)	59.72(13)
B(11)-B(8)-B(9)	59.86(14)
B(7)-B(8)-B(9)	107.82(18)
B(2)-B(8)-B(9)	107.33(18)
B(3)-B(8)-B(9)	59.56(14)
B(11)-B(8)-H(18)	122.6(10)
B(7)-B(8)-H(18)	122.8(10)
B(2)-B(8)-H(18)	122.0(10)
B(3)-B(8)-H(18)	121.0(10)
B(9)-B(8)-H(18)	121.4(10)
B(3)-B(9)-B(4)	59.79(14)
B(3)-B(9)-B(11)	107.75(18)
B(4)-B(9)-B(11)	107.90(18)
B(3)-B(9)-B(10)	107.41(18)
B(4)-B(9)-B(10)	59.64(14)
B(11)-B(9)-B(10)	60.21(14)
B(3)-B(9)-B(8)	60.07(14)
B(4)-B(9)-B(8)	107.88(18)
B(11)-B(9)-B(8)	59.74(14)
B(10)-B(9)-B(8)	107.76(18)
B(3)-B(9)-H(9)	123.2(11)
B(4)-B(9)-H(9)	121.7(12)
B(11)-B(9)-H(9)	121.1(12)
B(10)-B(9)-H(9)	120.7(11)
B(8)-B(9)-H(9)	122.7(11)
B(6)-B(10)-B(4)	108.75(17)
B(6)-B(10)-B(9)	108.06(17)
B(4)-B(10)-B(9)	60.05(14)
B(6)-B(10)-B(5)	60.27(14)
B(4)-B(10)-B(5)	60.69(13)
B(9)-B(10)-B(5)	108.60(16)
B(6)-B(10)-B(11)	59.72(14)
B(4)-B(10)-B(11)	107.92(17)
B(9)-B(10)-B(11)	59.81(14)
B(5)-B(10)-B(11)	107.97(17)
B(6)-B(10)-H(10)	120.8(11)
B(4)-B(10)-H(10)	121.8(11)
B(9)-B(10)-H(10)	122.3(11)
B(5)-B(10)-H(10)	120.9(11)
B(11)-B(10)-H(10)	122.0(11)
B(6)-B(11)-B(8)	108.39(18)
B(6)-B(11)-B(9)	108.09(18)
B(8)-B(11)-B(9)	60.39(14)
B(6)-B(11)-B(7)	60.17(14)
B(8)-B(11)-B(7)	60.03(14)
B(9)-B(11)-B(7)	108.22(17)
B(6)-B(11)-B(10)	59.59(14)
B(8)-B(11)-B(10)	108.10(18)
B(9)-B(11)-B(10)	59.98(14)
B(7)-B(11)-B(10)	107.57(18)
B(6)-B(11)-H(11)	118.8(11)
B(8)-B(11)-H(11)	122.4(11)
B(9)-B(11)-H(11)	125.1(11)

B(7)-B(11)-H(11)	118.8(11)
B(10)-B(11)-H(11)	123.2(11)
C(2)-C(1)-C(6)	121.50(19)
C(2)-C(1)-N(1)	108.71(16)
C(6)-C(1)-N(1)	129.80(18)
C(1)-C(2)-C(3)	120.17(18)
C(1)-C(2)-N(2)	109.12(17)
C(3)-C(2)-N(2)	130.71(18)
C(2)-C(3)-C(4)	119.09(19)
C(3)-C(4)-C(5)	120.76(19)
C(3)-C(4)-C(7)	119.42(19)
C(5)-C(4)-C(7)	119.79(18)
C(6)-C(5)-C(4)	119.78(19)
C(6)-C(5)-C(8)	119.98(19)
C(4)-C(5)-C(8)	120.23(19)
C(1)-C(6)-C(5)	118.69(19)
C(14)-C(9)-C(10)	119.78(19)
C(14)-C(9)-N(1)	120.32(18)
C(10)-C(9)-N(1)	119.87(18)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(2)
C(9)-C(14)-C(13)	119.6(2)
C(16)-C(15)-C(20)	119.51(18)
C(16)-C(15)-N(2)	121.01(17)
C(20)-C(15)-N(2)	119.21(17)
C(15)-C(16)-C(17)	120.25(19)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(2)
C(17)-C(18)-C(19)	119.6(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.2(2)
C(19)-C(20)-C(15)	120.0(2)
B(1)-C(21)-B(3)	116.82(16)
B(1)-C(21)-B(4)	117.38(16)
B(3)-C(21)-B(4)	61.99(13)
B(1)-C(21)-B(2)	119.92(16)
B(3)-C(21)-B(2)	61.98(13)
B(4)-C(21)-B(2)	112.28(16)
B(1)-C(21)-C(22)	124.90(16)
B(3)-C(21)-C(22)	109.61(15)
B(4)-C(21)-C(22)	109.51(14)
B(2)-C(21)-C(22)	60.19(12)
B(1)-C(21)-B(5)	120.65(17)
B(3)-C(21)-B(5)	112.67(16)
B(4)-C(21)-B(5)	62.41(13)
B(2)-C(21)-B(5)	110.97(15)
C(22)-C(21)-B(5)	59.74(12)
C(23)-C(22)-B(7)	119.78(17)
C(23)-C(22)-B(6)	121.12(16)
B(7)-C(22)-B(6)	61.98(14)
C(23)-C(22)-B(5)	119.78(17)
B(7)-C(22)-B(5)	112.38(17)
B(6)-C(22)-B(5)	61.76(13)
C(23)-C(22)-B(2)	118.95(16)
B(7)-C(22)-B(2)	61.80(13)
B(6)-C(22)-B(2)	117.56(16)
B(5)-C(22)-B(2)	110.68(16)
C(23)-C(22)-C(21)	121.77(16)
B(7)-C(22)-C(21)	108.80(16)
B(6)-C(22)-C(21)	108.64(15)
B(5)-C(22)-C(21)	60.14(12)
B(2)-C(22)-C(21)	59.44(12)
C(24)-C(23)-C(25)	109.00(18)
C(24)-C(23)-C(26)	107.52(18)
C(25)-C(23)-C(26)	108.20(18)
C(24)-C(23)-C(22)	112.06(17)
C(25)-C(23)-C(22)	111.29(18)
C(26)-C(23)-C(22)	108.63(17)
C(27)-N(3)-B(12)	108.67(17)
C(27)-N(3)-C(35)	117.86(16)
B(12)-N(3)-C(35)	133.46(18)
C(28)-N(4)-B(12)	107.80(16)
C(28)-N(4)-C(41)	117.66(16)
B(12)-N(4)-C(41)	134.46(17)
N(3)-B(12)-N(4)	106.11(18)
N(3)-B(12)-C(47)	126.3(2)
N(4)-B(12)-C(47)	127.31(19)
C(47)-B(13)-C(48)	60.03(12)
C(47)-B(13)-B(14)	58.77(13)
C(48)-B(13)-B(14)	106.84(17)
C(47)-B(13)-B(19)	105.87(17)
C(48)-B(13)-B(19)	106.28(17)
B(14)-B(13)-B(19)	59.50(14)
C(47)-B(13)-B(18)	106.63(17)
C(48)-B(13)-B(18)	58.74(14)
B(14)-B(13)-B(18)	107.48(17)
B(19)-B(13)-B(18)	60.05(15)
C(47)-B(13)-H(13)	119.7(10)
C(48)-B(13)-H(13)	119.7(10)
B(14)-B(13)-H(13)	123.2(10)
B(19)-B(13)-H(13)	126.5(10)

B(18)-B(13)-H(13) 123.4(10)
C(47)-B(14)-B(19) 107.04(17)
C(47)-B(14)-B(15) 58.97(13)
B(19)-B(14)-B(15) 108.82(18)
C(47)-B(14)-B(20) 106.23(17)
B(19)-B(14)-B(20) 60.91(14)
B(15)-B(14)-B(20) 59.85(14)
C(47)-B(14)-B(13) 59.47(13)
B(19)-B(14)-B(13) 60.29(14)
B(15)-B(14)-B(13) 107.96(17)
B(20)-B(14)-B(13) 108.61(18)
C(47)-B(14)-H(14) 117.1(11)
B(19)-B(14)-H(14) 125.7(11)
B(15)-B(14)-H(14) 120.1(11)
B(20)-B(14)-H(14) 127.1(11)
B(13)-B(14)-H(14) 118.7(11)
C(47)-B(15)-B(21) 106.42(17)
C(47)-B(15)-B(20) 106.57(17)
B(21)-B(15)-B(20) 60.16(14)
C(47)-B(15)-B(14) 59.16(13)
B(21)-B(15)-B(14) 107.96(18)
B(20)-B(15)-B(14) 60.09(14)
C(47)-B(15)-B(16) 58.90(13)
B(21)-B(15)-B(16) 60.26(14)
B(20)-B(15)-B(16) 108.21(18)
B(14)-B(15)-B(16) 107.37(17)
C(47)-B(15)-H(15) 116.6(10)
B(21)-B(15)-H(15) 126.9(10)
B(20)-B(15)-H(15) 127.4(10)
B(14)-B(15)-H(15) 120.0(10)
B(16)-B(15)-H(15) 119.0(10)
C(47)-B(16)-C(48) 60.35(12)
C(47)-B(16)-B(17) 106.99(17)
C(48)-B(16)-B(17) 59.32(13)
C(47)-B(16)-B(21) 105.25(17)
C(48)-B(16)-B(21) 105.90(17)
B(17)-B(16)-B(21) 59.20(14)
C(47)-B(16)-B(15) 58.56(13)
C(48)-B(16)-B(15) 106.87(17)
B(17)-B(16)-B(15) 106.82(18)
B(21)-B(16)-B(15) 59.12(14)
C(47)-B(16)-H(16) 119.6(11)
C(48)-B(16)-H(16) 119.7(11)
B(17)-B(16)-H(16) 123.9(12)
B(21)-B(16)-H(16) 127.0(11)
B(15)-B(16)-H(16) 123.1(12)
C(48)-B(17)-B(21) 106.76(17)
C(48)-B(17)-B(22) 106.36(17)
B(21)-B(17)-B(22) 60.85(15)
C(48)-B(17)-B(16) 59.00(13)
B(21)-B(17)-B(16) 60.60(14)
B(22)-B(17)-B(16) 108.95(18)
C(48)-B(17)-B(18) 58.82(13)
B(21)-B(17)-B(18) 108.63(18)
B(22)-B(17)-B(18) 60.06(14)
B(16)-B(17)-B(18) 107.57(17)
C(48)-B(17)-H(17) 117.4(10)
B(21)-B(17)-H(17) 125.2(10)
B(22)-B(17)-H(17) 127.3(10)
B(16)-B(17)-H(17) 118.0(11)
B(18)-B(17)-H(17) 121.1(10)
C(48)-B(18)-B(22) 106.50(17)
C(48)-B(18)-B(17) 59.38(14)
B(22)-B(18)-B(17) 59.67(14)
C(48)-B(18)-B(13) 59.40(13)
B(22)-B(18)-B(13) 107.87(18)
B(17)-B(18)-B(13) 107.65(18)
C(48)-B(18)-B(19) 106.70(17)
B(22)-B(18)-B(19) 60.18(15)
B(17)-B(18)-B(19) 107.81(18)
B(13)-B(18)-B(19) 59.93(14)
C(48)-B(18)-H(18) 117.5(10)
B(22)-B(18)-H(18) 126.9(10)
B(17)-B(18)-H(18) 120.9(10)
B(13)-B(18)-H(18) 119.1(10)
B(19)-B(18)-H(18) 125.7(11)
B(14)-B(19)-B(13) 60.21(14)
B(14)-B(19)-B(18) 108.02(18)
B(13)-B(19)-B(18) 60.02(14)
B(14)-B(19)-B(22) 107.42(18)
B(13)-B(19)-B(22) 107.59(19)
B(18)-B(19)-B(22) 59.72(14)
B(14)-B(19)-B(20) 59.76(14)
B(13)-B(19)-B(20) 107.65(18)
B(18)-B(19)-B(20) 107.29(18)
B(22)-B(19)-B(20) 59.43(14)
B(14)-B(19)-H(19) 122.4(11)
B(13)-B(19)-H(19) 119.5(11)
B(18)-B(19)-H(19) 119.8(11)
B(22)-B(19)-H(19) 123.1(11)
B(20)-B(19)-H(19) 124.8(11)

B(15)-B(20)-B(21) 59.80(14)
B(15)-B(20)-B(22) 108.31(18)
B(21)-B(20)-B(22) 60.55(15)
B(15)-B(20)-B(14) 60.06(14)
B(21)-B(20)-B(14) 107.64(18)
B(22)-B(20)-B(14) 107.52(18)
B(15)-B(20)-B(19) 107.73(17)
B(21)-B(20)-B(19) 108.12(18)
B(22)-B(20)-B(19) 59.98(15)
B(14)-B(20)-B(19) 59.33(14)
B(15)-B(20)-H(20) 120.7(11)
B(21)-B(20)-H(20) 120.4(11)
B(22)-B(20)-H(20) 121.7(11)
B(14)-B(20)-H(20) 122.9(11)
B(19)-B(20)-H(20) 123.3(11)
B(17)-B(21)-B(15) 108.81(17)
B(17)-B(21)-B(20) 108.12(18)
B(15)-B(21)-B(20) 60.04(14)
B(17)-B(21)-B(16) 60.20(14)
B(15)-B(21)-B(16) 60.62(14)
B(20)-B(21)-B(16) 108.40(17)
B(17)-B(21)-B(22) 59.80(15)
B(15)-B(21)-B(22) 107.90(18)
B(20)-B(21)-B(22) 59.78(15)
B(16)-B(21)-B(22) 107.80(17)
B(17)-B(21)-H(21) 120.8(11)
B(15)-B(21)-H(21) 120.5(11)
B(20)-B(21)-H(21) 123.4(11)
B(16)-B(21)-H(21) 119.2(11)
B(22)-B(21)-H(21) 124.0(11)
B(17)-B(22)-B(20) 107.68(19)
B(17)-B(22)-B(18) 60.27(15)
B(20)-B(22)-B(18) 108.51(18)
B(17)-B(22)-B(19) 108.23(18)
B(20)-B(22)-B(19) 60.58(15)
B(18)-B(22)-B(19) 60.10(14)
B(17)-B(22)-B(21) 59.36(15)
B(20)-B(22)-B(21) 59.67(15)
B(18)-B(22)-B(21) 107.62(18)
B(19)-B(22)-B(21) 107.91(18)
B(17)-B(22)-H(22) 119.7(12)
B(20)-B(22)-H(22) 125.5(12)
B(18)-B(22)-H(22) 117.2(12)
B(19)-B(22)-H(22) 120.8(12)
B(21)-B(22)-H(22) 125.2(12)
C(32)-C(27)-C(28) 121.54(19)
C(32)-C(27)-N(3) 130.11(19)
C(28)-C(27)-N(3) 108.27(17)
C(29)-C(28)-C(27) 119.82(19)
C(29)-C(28)-N(4) 131.04(19)
C(27)-C(28)-N(4) 109.13(18)
C(28)-C(29)-C(30) 119.8(2)
C(29)-C(30)-C(31) 120.0(2)
C(29)-C(30)-C(33) 119.5(2)
C(31)-C(30)-C(33) 120.51(19)
C(32)-C(31)-C(30) 119.74(19)
C(32)-C(31)-C(34) 119.27(19)
C(30)-C(31)-C(34) 120.97(19)
C(27)-C(32)-C(31) 119.06(19)
C(40)-C(35)-C(36) 120.08(19)
C(40)-C(35)-N(3) 120.50(18)
C(36)-C(35)-N(3) 119.39(18)
C(37)-C(36)-C(35) 120.0(2)
C(38)-C(37)-C(36) 119.8(2)
C(37)-C(38)-C(39) 119.7(2)
C(40)-C(39)-C(38) 121.0(2)
C(39)-C(40)-C(35) 119.37(19)
C(46)-C(41)-C(42) 119.72(19)
C(46)-C(41)-N(4) 119.56(18)
C(42)-C(41)-N(4) 120.48(18)
C(43)-C(42)-C(41) 119.9(2)
C(44)-C(43)-C(42) 120.4(2)
C(43)-C(44)-C(45) 119.8(2)
C(46)-C(45)-C(44) 120.2(2)
C(45)-C(46)-C(41) 120.0(2)
B(12)-C(47)-B(15) 116.48(17)
B(12)-C(47)-B(14) 116.60(17)
B(15)-C(47)-B(14) 61.87(14)
B(12)-C(47)-B(16) 120.61(18)
B(15)-C(47)-B(16) 62.54(13)
B(14)-C(47)-B(16) 112.47(16)
B(12)-C(47)-B(13) 120.54(17)
B(15)-C(47)-B(13) 112.16(17)
B(14)-C(47)-B(13) 61.76(14)
B(16)-C(47)-B(13) 110.91(16)
B(12)-C(47)-C(48) 125.80(16)
B(15)-C(47)-C(48) 109.65(15)
B(14)-C(47)-C(48) 109.18(16)
B(16)-C(47)-C(48) 59.89(12)
B(13)-C(47)-C(48) 59.99(13)
C(49)-C(48)-B(18) 119.97(17)

C(49)-C(48)-B(16)	119.50(18)
B(18)-C(48)-B(16)	112.16(17)
C(49)-C(48)-B(17)	120.80(17)
B(18)-C(48)-B(17)	61.80(14)
B(16)-C(48)-B(17)	61.68(14)
C(49)-C(48)-B(13)	119.30(17)
B(18)-C(48)-B(13)	61.86(14)
B(16)-C(48)-B(13)	110.79(16)
B(17)-C(48)-B(13)	111.55(17)
C(49)-C(48)-C(47)	121.92(17)
B(18)-C(48)-C(47)	109.06(16)
B(16)-C(48)-C(47)	59.76(12)
B(17)-C(48)-C(47)	108.37(15)
B(13)-C(48)-C(47)	59.98(13)
C(52)-C(49)-C(50)	108.2(2)
C(52)-C(49)-C(51)	108.31(19)
C(50)-C(49)-C(51)	108.05(19)
C(52)-C(49)-C(48)	108.35(18)
C(50)-C(49)-C(48)	112.43(18)
C(51)-C(49)-C(48)	111.41(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka23. 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)	29(1)	31(1)	27(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	30(1)	32(1)	25(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
B(1)	25(1)	33(1)	31(1)	1(1)	8(1)	3(1)
B(2)	33(1)	31(1)	31(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
B(3)	33(1)	30(1)	34(1)	0(1)	10(1)	4(1)
B(4)	33(1)	37(1)	32(1)	-3(1)	12(1)	1(1)
B(5)	33(1)	36(2)	27(1)	-1(1)	9(1)	-4(1)
B(6)	36(1)	38(2)	31(1)	-5(1)	11(1)	-6(1)
B(7)	42(2)	35(2)	34(1)	-5(1)	12(1)	-7(1)
B(8)	45(2)	32(1)	37(1)	1(1)	16(1)	2(1)
B(9)	42(2)	37(2)	35(1)	-2(1)	14(1)	3(1)
B(10)	37(1)	35(1)	29(1)	-3(1)	13(1)	-5(1)
B(11)	47(2)	36(2)	34(1)	-6(1)	15(1)	-5(1)
C(1)	26(1)	29(1)	29(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(2)	24(1)	33(1)	31(1)	-1(1)	9(1)	3(1)
C(3)	29(1)	34(1)	36(1)	1(1)	13(1)	-2(1)
C(4)	26(1)	37(1)	39(1)	-5(1)	11(1)	-3(1)
C(5)	28(1)	38(1)	34(1)	-3(1)	9(1)	2(1)
C(6)	30(1)	37(1)	30(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(7)	48(1)	43(1)	46(1)	-12(1)	22(1)	-14(1)
C(8)	42(1)	44(1)	36(1)	-8(1)	12(1)	0(1)
C(9)	34(1)	31(1)	23(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(10)	34(1)	37(1)	31(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(11)	41(1)	45(1)	33(1)	-4(1)	16(1)	-10(1)
C(12)	58(2)	35(1)	32(1)	-2(1)	18(1)	-10(1)
C(13)	50(1)	31(1)	32(1)	1(1)	11(1)	4(1)
C(14)	38(1)	37(1)	28(1)	-3(1)	11(1)	1(1)
C(15)	28(1)	31(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(16)	27(1)	32(1)	31(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(17)	29(1)	41(1)	32(1)	-1(1)	11(1)	-3(1)
C(18)	47(1)	38(1)	32(1)	6(1)	9(1)	-5(1)
C(19)	38(1)	38(1)	47(1)	10(1)	11(1)	7(1)
C(20)	36(1)	38(1)	38(1)	3(1)	16(1)	2(1)
C(21)	28(1)	32(1)	28(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
C(22)	29(1)	34(1)	30(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
C(23)	30(1)	40(1)	36(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
C(24)	35(1)	40(1)	44(1)	-2(1)	11(1)	6(1)
C(25)	36(1)	50(2)	46(1)	-1(1)	20(1)	-2(1)
C(26)	31(1)	48(1)	41(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
N(3)	35(1)	30(1)	31(1)	0(1)	11(1)	1(1)
N(4)	33(1)	33(1)	29(1)	1(1)	9(1)	1(1)
B(12)	28(1)	36(1)	31(1)	1(1)	5(1)	1(1)
B(13)	38(1)	32(1)	35(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
B(14)	32(1)	35(1)	38(1)	6(1)	11(1)	4(1)
B(15)	37(1)	37(2)	29(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
B(16)	38(1)	37(2)	32(1)	-2(1)	16(1)	-1(1)
B(17)	38(2)	41(2)	37(1)	-1(1)	14(1)	-4(1)
B(18)	44(2)	33(1)	36(1)	-1(1)	14(1)	-5(1)
B(19)	47(2)	35(2)	35(1)	2(1)	12(1)	2(1)
B(20)	39(2)	36(2)	35(1)	3(1)	10(1)	-1(1)
B(21)	46(2)	35(1)	29(1)	1(1)	13(1)	1(1)
B(22)	48(2)	37(2)	35(1)	3(1)	15(1)	-3(1)
C(27)	27(1)	32(1)	30(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(28)	25(1)	36(1)	27(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(29)	29(1)	35(1)	35(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(30)	29(1)	34(1)	36(1)	4(1)	5(1)	2(1)

~ 194 ~

C(31)	26(1)	38(1)	34(1)	5(1)	4(1)	2(1)
C(32)	32(1)	36(1)	29(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(33)	48(1)	38(1)	48(1)	5(1)	15(1)	-2(1)
C(34)	35(1)	39(1)	44(1)	9(1)	13(1)	2(1)
C(35)	38(1)	31(1)	29(1)	3(1)	13(1)	-1(1)
C(36)	38(1)	42(1)	33(1)	2(1)	13(1)	2(1)
C(37)	44(1)	44(1)	26(1)	-2(1)	9(1)	-4(1)
C(38)	60(2)	35(1)	37(1)	-4(1)	23(1)	-4(1)
C(39)	44(1)	36(1)	40(1)	4(1)	19(1)	5(1)
C(40)	34(1)	39(1)	31(1)	2(1)	13(1)	-2(1)
C(41)	35(1)	29(1)	33(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
C(42)	39(1)	33(1)	35(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(43)	56(2)	37(1)	34(1)	-1(1)	10(1)	-5(1)
C(44)	68(2)	36(1)	49(1)	-8(1)	32(1)	-5(1)
C(45)	47(1)	40(1)	63(2)	-8(1)	26(1)	-1(1)
C(46)	39(1)	39(1)	43(1)	-7(1)	12(1)	-2(1)
C(47)	28(1)	35(1)	33(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(48)	33(1)	36(1)	36(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
C(49)	31(1)	49(1)	38(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(50)	36(1)	58(2)	54(2)	6(1)	-2(1)	2(1)
C(51)	47(2)	69(2)	38(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
C(52)	34(1)	77(2)	47(1)	-3(1)	11(1)	-5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka23.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	691(8)	-1145(16)	2720(9)	26(5)
H(3)	1851(10)	-1235(19)	2647(10)	43(6)
H(4)	1913(9)	-208(18)	1574(9)	34(5)
H(5)	765(8)	1164(18)	995(9)	33(5)
H(6)	-7(10)	-781(19)	471(10)	43(6)
H(7)	-74(10)	-2215(19)	1560(10)	42(6)
H(18)	1097(8)	-3271(19)	2139(9)	34(5)
H(9)	1846(10)	-2398(19)	1370(10)	46(6)
H(10)	1161(9)	-870(17)	344(10)	37(6)
H(11)	617(9)	-3010(20)	699(10)	42(6)
H(3A)	1953	4479	2732	38
H(6A)	1668	2147	4424	38
H(7A)	2202	6093	3426	66
H(7B)	2639	5684	4104	66
H(7C)	2003	6104	4076	66
H(8A)	1945	3695	5175	61
H(8B)	1857	4992	4884	61
H(8C)	2481	4397	5067	61
H(10A)	477	912	3617	41
H(11A)	263	-484	4305	46
H(12A)	924	-1973	4738	49
H(13A)	1809	-2000	4524	46
H(14A)	2024	-610	3829	41
H(16A)	2243	2071	1666	37
H(17A)	2298	3181	774	40
H(18A)	1604	4594	335	47
H(19A)	860	4922	804	49
H(20A)	815	3846	1714	43
H(24A)	-271	2128	1960	59
H(24B)	261	2035	1661	59
H(24C)	335	1634	2396	59
H(25A)	-103	-201	2630	64
H(25B)	-514	-949	2048	64
H(25C)	-721	299	2232	64
H(26A)	-904	1008	1110	62
H(26B)	-723	-245	901	62
H(26C)	-418	913	741	62
H(13)	3798(8)	6839(17)	1706(9)	29(5)
H(14)	2790(9)	6045(18)	727(10)	38(6)
H(15)	3127(8)	4502(18)	-153(9)	33(5)
H(16)	4390(9)	4460(20)	302(10)	43(6)
H(17)	4845(9)	6768(18)	182(9)	34(5)
H(18)	4496(9)	8314(19)	1099(10)	42(6)
H(19)	3200(9)	8480(20)	645(10)	42(6)
H(20)	2794(9)	6991(18)	-579(10)	38(6)
H(21)	3811(9)	5951(18)	-835(10)	40(6)
H(22)	3865(10)	8390(20)	-303(11)	48(6)
H(29)	3536	632	1300	40
H(32)	3185	3154	2876	39
H(33A)	3331	-1008	1828	66
H(33B)	2846	-820	2190	66
H(33C)	3509	-890	2605	66
H(34A)	2907	1613	3424	58
H(34B)	3248	418	3415	58
H(34C)	2598	557	2966	58
H(36)	4218	4992	2945	44
H(37)	4108	6509	3629	45
H(38)	3232	7502	3409	51

H(39)	2477	7001	2495	46
H(40)	2591	5542	1793	40
H(42)	3040	2487	-88	43
H(43)	3284	1401	-891	51
H(44)	4215	697	-712	57
H(45)	4900	1008	294	57
H(46)	4656	2064	1106	49
H(50A)	4881	4067	1404	78
H(50B)	4630	4471	1984	78
H(50C)	5311	4419	2097	78
H(51A)	5379	6512	2464	80
H(51B)	4699	6470	2355	80
H(51C)	4971	7467	2011	80
H(52A)	5803	5871	1644	80
H(52B)	5454	6851	1155	80
H(52C)	5420	5513	929	80

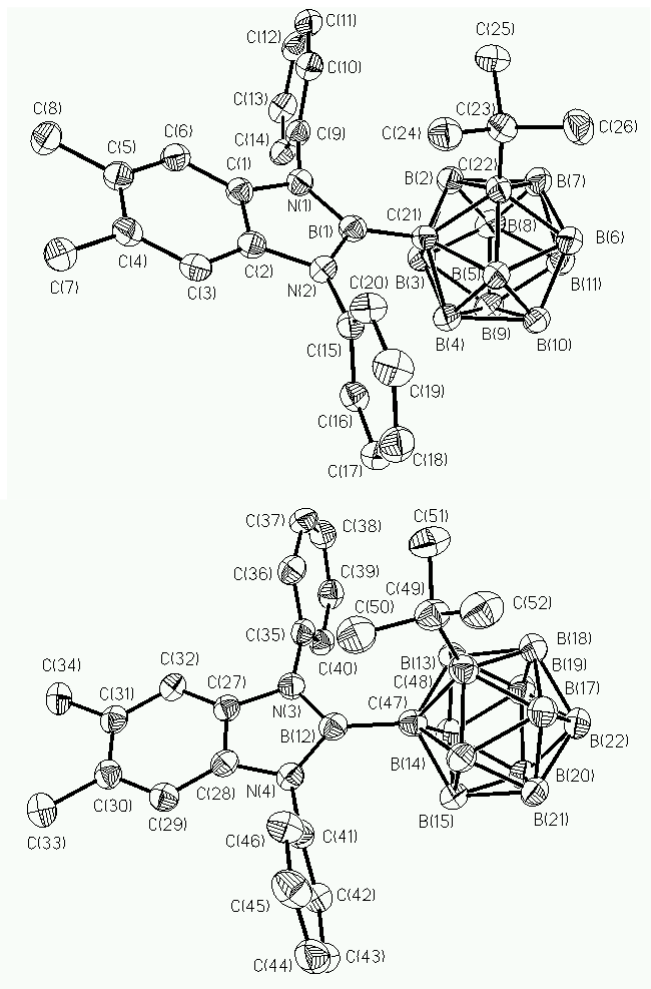


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka24.

Identification code	jaka24
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	C26 H37 B11
Formula weight	468.47
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 9.6527(5) Å alpha = 90 deg. b = 13.7958(7) Å beta = 90 deg. c = 20.2585(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	2697.8(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.153 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.418 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.14 x 0.13 mm ³ , colourless plate
Theta range for data collection	3.88 to 69.87 deg.
Index ranges	-11<=h<=10, -16<=k<=16, -21<=l<=24
Reflections collected / unique	17835 / 2858 [R(int) = 0.0258]
Completeness to theta = 69.87	98.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9457 and 0.9060
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2858 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0818 [2816]
R indices (all data)	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0826
Absolute structure parameter	0(10)
Largest diff. peak and hole	0.164 and -0.195 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka24. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	9673(2)	5451(1)	4828(1)	17(1)
B(2)	9478(2)	5325(1)	3956(1)	17(1)
B(3)	8577(2)	4225(1)	3811(1)	19(1)
B(4)	8198(2)	3712(1)	4598(1)	18(1)
B(5)	9800(2)	3401(1)	4979(1)	19(1)
B(6)	10727(2)	4490(1)	5118(1)	19(1)
B(7)	11078(2)	5034(1)	4343(1)	19(1)
B(8)	10408(2)	4259(1)	3717(1)	20(1)
B(9)	9587(2)	3251(1)	4115(1)	21(1)
B(10)	11154(2)	3748(1)	4437(1)	21(1)
B(11)	6797(2)	5621(1)	4487(1)	17(1)
C(1)	8186(2)	4950(1)	4473(1)	16(1)
C(2)	8957(2)	4447(1)	5182(1)	17(1)
C(3)	8312(1)	4516(1)	5857(1)	17(1)
C(4)	7480(2)	3764(1)	6086(1)	22(1)
C(5)	6965(2)	3778(1)	6724(1)	26(1)
C(6)	7274(2)	4546(1)	7141(1)	25(1)
C(7)	8105(2)	5291(1)	6917(1)	23(1)
C(8)	8630(2)	5279(1)	6280(1)	20(1)
C(9)	6413(2)	6161(1)	5155(1)	17(1)

C(10)	5357(2)	5699(1)	5531(1)	18(1)
C(11)	4978(2)	6052(1)	6144(1)	21(1)
C(12)	5593(2)	6871(1)	6417(1)	21(1)
C(13)	6600(2)	7333(1)	6047(1)	21(1)
C(14)	7025(2)	7002(1)	5428(1)	19(1)
C(15)	4642(2)	4800(1)	5283(1)	23(1)
C(16)	5216(2)	7219(1)	7098(1)	29(1)
C(17)	8138(2)	7614(1)	5108(1)	23(1)
C(18)	5875(2)	5720(1)	3832(1)	21(1)
C(19)	5742(2)	6648(1)	3530(1)	25(1)
C(20)	4900(2)	6778(1)	2981(1)	31(1)
C(21)	4133(2)	6033(2)	2708(1)	34(1)
C(22)	4241(2)	5136(1)	3001(1)	30(1)
C(23)	5104(2)	4954(1)	3542(1)	24(1)
C(24)	6514(2)	7523(1)	3767(1)	29(1)
C(25)	3244(2)	6193(2)	2102(1)	52(1)
C(26)	5094(2)	3917(1)	3774(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka24.

B(1)-C(2)	1.706(2)
B(1)-C(1)	1.748(2)
B(1)-B(6)	1.771(2)
B(1)-B(7)	1.771(2)
B(1)-B(2)	1.785(2)
B(1)-H(1)	1.086(17)
B(2)-C(1)	1.709(2)
B(2)-B(7)	1.779(2)
B(2)-B(3)	1.774(2)
B(2)-B(8)	1.788(2)
B(2)-H(2)	1.054(18)
B(3)-C(1)	1.716(2)
B(3)-B(9)	1.772(2)
B(3)-B(8)	1.775(2)
B(3)-B(4)	1.783(2)
B(3)-H(3)	1.09(2)
B(4)-C(2)	1.723(2)
B(4)-C(1)	1.727(2)
B(4)-B(9)	1.778(2)
B(4)-B(5)	1.781(2)
B(4)-H(4)	1.081(19)
B(5)-C(2)	1.708(2)
B(5)-B(9)	1.775(2)
B(5)-B(10)	1.773(2)
B(5)-B(6)	1.772(2)
B(5)-H(5)	1.071(17)
B(6)-C(2)	1.715(2)
B(6)-B(10)	1.767(2)
B(6)-B(7)	1.771(2)
B(6)-H(6)	1.093(18)
B(7)-B(8)	1.782(2)
B(7)-B(10)	1.765(2)
B(7)-H(7)	1.06(2)
B(8)-B(10)	1.774(2)
B(8)-B(9)	1.790(2)
B(8)-H(8)	1.070(19)
B(9)-B(10)	1.784(3)
B(9)-H(9)	1.10(2)
B(10)-H(10)	1.10(2)
B(11)-C(9)	1.590(2)
B(11)-C(18)	1.602(2)
B(11)-C(1)	1.629(2)
C(1)-C(2)	1.7609(19)
C(2)-C(3)	1.5049(19)
C(3)-C(4)	1.391(2)
C(3)-C(8)	1.393(2)
C(4)-C(5)	1.384(2)
C(5)-C(6)	1.388(2)
C(6)-C(7)	1.381(2)
C(7)-C(8)	1.386(2)
C(9)-C(14)	1.414(2)
C(9)-C(10)	1.422(2)
C(10)-C(11)	1.383(2)
C(10)-C(15)	1.506(2)
C(11)-C(12)	1.390(2)
C(12)-C(13)	1.383(2)
C(12)-C(16)	1.505(2)
C(13)-C(14)	1.396(2)
C(14)-C(17)	1.513(2)
C(18)-C(19)	1.425(2)
C(18)-C(23)	1.420(2)
C(19)-C(20)	1.389(2)
C(19)-C(24)	1.498(2)
C(20)-C(21)	1.381(3)
C(21)-C(22)	1.377(3)
C(21)-C(25)	1.514(2)
C(22)-C(23)	1.399(2)
C(23)-C(26)	1.506(2)

C(2)-B(1)-C(1)	61.28(9)
C(2)-B(1)-B(6)	59.05(8)
C(1)-B(1)-B(6)	108.19(11)
C(2)-B(1)-B(7)	106.21(11)
C(1)-B(1)-B(7)	105.78(11)
B(6)-B(1)-B(7)	60.01(9)
C(2)-B(1)-B(2)	107.12(11)
C(1)-B(1)-B(2)	57.83(9)
B(6)-B(1)-B(2)	108.39(11)
B(7)-B(1)-B(2)	60.01(9)
C(2)-B(1)-H(1)	119.6(9)
C(1)-B(1)-H(1)	119.8(9)
B(6)-B(1)-H(1)	122.3(9)
B(7)-B(1)-H(1)	126.2(9)
B(2)-B(1)-H(1)	123.1(9)
C(1)-B(2)-B(7)	107.15(11)
C(1)-B(2)-B(3)	58.99(9)
B(7)-B(2)-B(3)	107.80(11)
C(1)-B(2)-B(1)	59.98(9)
B(7)-B(2)-B(1)	59.59(9)
B(3)-B(2)-B(1)	107.41(11)
C(1)-B(2)-B(8)	106.37(11)
B(7)-B(2)-B(8)	59.94(9)
B(3)-B(2)-B(8)	59.77(9)
B(1)-B(2)-B(8)	107.17(12)
C(1)-B(2)-H(2)	116.1(10)
B(7)-B(2)-H(2)	124.9(10)
B(3)-B(2)-H(2)	122.9(10)
B(1)-B(2)-H(2)	116.6(10)
B(8)-B(2)-H(2)	129.7(10)
C(1)-B(3)-B(9)	106.94(11)
C(1)-B(3)-B(8)	106.66(12)
B(9)-B(3)-B(8)	60.64(10)
C(1)-B(3)-B(2)	58.62(9)
B(9)-B(3)-B(2)	108.74(12)
B(8)-B(3)-B(2)	60.51(10)
C(1)-B(3)-B(4)	59.13(8)
B(9)-B(3)-B(4)	60.03(9)
B(8)-B(3)-B(4)	108.05(12)
B(2)-B(3)-B(4)	106.98(11)
C(1)-B(3)-H(3)	118.1(10)
B(9)-B(3)-H(3)	124.4(10)
B(8)-B(3)-H(3)	126.7(11)
B(2)-B(3)-H(3)	121.6(10)
B(4)-B(3)-H(3)	118.8(11)
C(2)-B(4)-C(1)	61.38(8)
C(2)-B(4)-B(9)	105.54(11)
C(1)-B(4)-B(9)	106.16(11)
C(2)-B(4)-B(5)	58.31(9)
C(1)-B(4)-B(5)	107.92(12)
B(9)-B(4)-B(5)	59.81(10)
C(2)-B(4)-B(3)	107.08(11)
C(1)-B(4)-B(3)	58.50(9)
B(9)-B(4)-B(3)	59.68(9)
B(5)-B(4)-B(3)	107.78(11)
C(2)-B(4)-H(4)	118.2(10)
C(1)-B(4)-H(4)	118.9(10)
B(9)-B(4)-H(4)	127.7(10)
B(5)-B(4)-H(4)	122.1(10)
B(3)-B(4)-H(4)	124.7(10)
C(2)-B(5)-B(9)	106.34(12)
C(2)-B(5)-B(10)	105.79(11)
B(9)-B(5)-B(10)	60.38(10)
C(2)-B(5)-B(6)	59.01(9)
B(9)-B(5)-B(6)	108.29(12)
B(10)-B(5)-B(6)	59.78(9)
C(2)-B(5)-B(4)	59.13(9)
B(9)-B(5)-B(4)	60.00(10)
B(10)-B(5)-B(4)	107.84(12)
B(6)-B(5)-B(4)	107.63(11)
C(2)-B(5)-H(5)	114.6(9)
B(9)-B(5)-H(5)	128.0(9)
B(10)-B(5)-H(5)	130.1(10)
B(6)-B(5)-H(5)	119.7(10)
B(4)-B(5)-H(5)	117.5(10)
C(2)-B(6)-B(10)	105.77(12)
C(2)-B(6)-B(1)	58.58(9)
B(10)-B(6)-B(1)	108.00(12)
C(2)-B(6)-B(5)	58.63(9)
B(10)-B(6)-B(5)	60.14(9)
B(1)-B(6)-B(5)	106.99(11)
C(2)-B(6)-B(7)	105.83(11)
B(10)-B(6)-B(7)	60.59(9)
B(1)-B(6)-B(7)	59.99(9)
B(5)-B(6)-B(7)	108.35(12)
C(2)-B(6)-H(6)	114.2(10)
B(10)-B(6)-H(6)	130.6(10)
B(1)-B(6)-H(6)	117.0(10)
B(5)-B(6)-H(6)	119.7(9)
B(7)-B(6)-H(6)	128.4(10)

B(6)-B(7)-B(2)	108.69(12)
B(6)-B(7)-B(1)	60.00(9)
B(2)-B(7)-B(1)	60.40(9)
B(6)-B(7)-B(8)	107.88(12)
B(2)-B(7)-B(8)	60.29(9)
B(1)-B(7)-B(8)	108.08(12)
B(6)-B(7)-B(10)	59.57(10)
B(2)-B(7)-B(10)	107.89(12)
B(1)-B(7)-B(10)	107.21(12)
B(8)-B(7)-B(10)	59.65(10)
B(6)-B(7)-H(7)	120.0(10)
B(2)-B(7)-H(7)	122.7(10)
B(1)-B(7)-H(7)	121.6(10)
B(8)-B(7)-H(7)	122.8(10)
B(10)-B(7)-H(7)	121.6(10)
B(3)-B(8)-B(7)	107.62(12)
B(3)-B(8)-B(2)	59.72(9)
B(7)-B(8)-B(2)	59.77(9)
B(3)-B(8)-B(10)	107.90(12)
B(7)-B(8)-B(10)	60.26(9)
B(2)-B(8)-B(10)	107.96(11)
B(3)-B(8)-B(9)	59.59(10)
B(7)-B(8)-B(9)	107.83(12)
B(2)-B(8)-B(9)	107.29(11)
B(10)-B(8)-B(9)	60.07(10)
B(3)-B(8)-H(8)	118.6(11)
B(7)-B(8)-H(8)	124.6(10)
B(2)-B(8)-H(8)	121.0(10)
B(10)-B(8)-H(8)	124.2(10)
B(9)-B(8)-H(8)	120.9(10)
B(3)-B(9)-B(5)	108.57(11)
B(3)-B(9)-B(4)	60.29(9)
B(5)-B(9)-B(4)	60.19(10)
B(3)-B(9)-B(10)	107.59(12)
B(5)-B(9)-B(10)	59.76(10)
B(4)-B(9)-B(10)	107.50(11)
B(3)-B(9)-B(8)	59.77(9)
B(5)-B(9)-B(8)	107.61(12)
B(4)-B(9)-B(8)	107.57(11)
B(10)-B(9)-B(8)	59.51(10)
B(3)-B(9)-H(9)	121.2(11)
B(5)-B(9)-H(9)	121.2(10)
B(4)-B(9)-H(9)	120.7(11)
B(10)-B(9)-H(9)	123.1(11)
B(8)-B(9)-H(9)	123.1(10)
B(6)-B(10)-B(5)	60.08(9)
B(6)-B(10)-B(8)	108.45(11)
B(5)-B(10)-B(8)	108.41(12)
B(6)-B(10)-B(9)	108.11(12)
B(5)-B(10)-B(9)	59.85(9)
B(8)-B(10)-B(9)	60.42(10)
B(6)-B(10)-B(7)	59.84(9)
B(5)-B(10)-B(7)	107.71(12)
B(8)-B(10)-B(7)	60.09(10)
B(9)-B(10)-B(7)	107.97(12)
B(6)-B(10)-H(10)	117.9(10)
B(5)-B(10)-H(10)	120.2(10)
B(8)-B(10)-H(10)	124.5(10)
B(9)-B(10)-H(10)	124.4(10)
B(7)-B(10)-H(10)	121.1(10)
C(9)-B(11)-C(18)	122.37(12)
C(9)-B(11)-C(1)	118.20(12)
C(18)-B(11)-C(1)	119.43(12)
B(11)-C(1)-B(2)	116.05(11)
B(11)-C(1)-B(3)	121.70(12)
B(2)-C(1)-B(3)	62.40(9)
B(11)-C(1)-B(4)	124.39(12)
B(2)-C(1)-B(4)	112.60(11)
B(3)-C(1)-B(4)	62.37(9)
B(11)-C(1)-B(1)	116.36(11)
B(2)-C(1)-B(1)	62.18(9)
B(3)-C(1)-B(1)	111.84(11)
B(4)-C(1)-B(1)	108.99(11)
B(11)-C(1)-C(2)	123.90(11)
B(2)-C(1)-C(2)	108.12(11)
B(3)-C(1)-C(2)	108.39(11)
B(4)-C(1)-C(2)	59.19(9)
B(1)-C(1)-C(2)	58.19(8)
C(3)-C(2)-B(1)	119.89(12)
C(3)-C(2)-B(5)	118.00(11)
B(1)-C(2)-B(5)	113.07(11)
C(3)-C(2)-B(6)	118.63(12)
B(1)-C(2)-B(6)	62.36(9)
B(5)-C(2)-B(6)	62.36(10)
C(3)-C(2)-B(4)	119.04(12)
B(1)-C(2)-B(4)	111.18(11)
B(5)-C(2)-B(4)	62.56(9)
B(6)-C(2)-B(4)	113.08(12)
C(3)-C(2)-C(1)	122.79(11)
B(1)-C(2)-C(1)	60.53(8)
B(5)-C(2)-C(1)	109.75(10)

B(6)-C(2)-C(1)	110.20(11)
B(4)-C(2)-C(1)	59.43(8)
C(4)-C(3)-C(8)	119.03(13)
C(4)-C(3)-C(2)	119.67(13)
C(8)-C(3)-C(2)	121.06(13)
C(5)-C(4)-C(3)	120.58(14)
C(4)-C(5)-C(6)	120.12(15)
C(5)-C(6)-C(7)	119.51(14)
C(8)-C(7)-C(6)	120.66(14)
C(7)-C(8)-C(3)	120.10(14)
C(14)-C(9)-C(10)	117.23(13)
C(14)-C(9)-B(11)	128.29(13)
C(10)-C(9)-B(11)	114.42(13)
C(11)-C(10)-C(9)	120.84(14)
C(11)-C(10)-C(15)	117.88(13)
C(9)-C(10)-C(15)	121.27(13)
C(10)-C(11)-C(12)	121.96(14)
C(13)-C(12)-C(11)	117.37(14)
C(13)-C(12)-C(16)	121.23(15)
C(11)-C(12)-C(16)	121.36(15)
C(12)-C(13)-C(14)	122.80(14)
C(13)-C(14)-C(9)	119.78(14)
C(13)-C(14)-C(17)	114.26(13)
C(9)-C(14)-C(17)	125.95(13)
C(19)-C(18)-C(23)	116.30(14)
C(19)-C(18)-B(11)	118.86(13)
C(23)-C(18)-B(11)	124.75(13)
C(20)-C(19)-C(18)	120.87(16)
C(20)-C(19)-C(24)	116.40(15)
C(18)-C(19)-C(24)	122.72(14)
C(19)-C(20)-C(21)	122.56(16)
C(22)-C(21)-C(20)	117.07(15)
C(22)-C(21)-C(25)	121.56(19)
C(20)-C(21)-C(25)	121.36(19)
C(21)-C(22)-C(23)	122.97(17)
C(22)-C(23)-C(18)	120.19(15)
C(22)-C(23)-C(26)	114.24(15)
C(18)-C(23)-C(26)	125.56(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jak24.
 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(1)	16(1)	17(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
B(2)	17(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
B(3)	20(1)	20(1)	16(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
B(4)	20(1)	16(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
B(5)	19(1)	15(1)	24(1)	0(1)	2(1)	1(1)
B(6)	17(1)	18(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
B(7)	17(1)	19(1)	21(1)	0(1)	2(1)	0(1)
B(8)	19(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
B(9)	21(1)	17(1)	23(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
B(10)	19(1)	18(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
B(11)	16(1)	16(1)	19(1)	3(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	17(1)	16(1)	14(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(2)	16(1)	15(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(3)	17(1)	19(1)	16(1)	3(1)	-1(1)	3(1)
C(4)	26(1)	20(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(5)	30(1)	27(1)	22(1)	5(1)	2(1)	-5(1)
C(6)	28(1)	32(1)	16(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(7)	24(1)	25(1)	18(1)	-2(1)	-5(1)	3(1)
C(8)	19(1)	20(1)	21(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
C(9)	15(1)	18(1)	18(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(10)	15(1)	20(1)	21(1)	3(1)	-1(1)	4(1)
C(11)	18(1)	24(1)	21(1)	5(1)	3(1)	3(1)
C(12)	25(1)	22(1)	18(1)	3(1)	1(1)	9(1)
C(13)	25(1)	16(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	4(1)
C(14)	18(1)	17(1)	21(1)	3(1)	-1(1)	4(1)
C(15)	19(1)	26(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(16)	37(1)	31(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	6(1)
C(17)	23(1)	17(1)	28(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(18)	17(1)	27(1)	18(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(19)	23(1)	32(1)	20(1)	3(1)	5(1)	8(1)
C(20)	32(1)	40(1)	21(1)	4(1)	2(1)	17(1)
C(21)	29(1)	56(1)	18(1)	-3(1)	-2(1)	18(1)
C(22)	21(1)	48(1)	21(1)	-7(1)	0(1)	4(1)
C(23)	17(1)	37(1)	18(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
C(24)	32(1)	26(1)	28(1)	9(1)	3(1)	7(1)
C(25)	52(1)	75(2)	29(1)	-5(1)	-16(1)	27(1)
C(26)	22(1)	34(1)	25(1)	-3(1)	-1(1)	-7(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka24.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	9611(18)	6144(13)	5080(8)	16(4)
H(2)	9284(19)	5965(14)	3687(9)	24(5)
H(3)	7810(20)	4160(14)	3419(10)	31(5)
H(4)	7238(19)	3353(13)	4723(9)	23(4)
H(5)	9779(19)	2853(12)	5354(8)	20(4)
H(6)	11260(20)	4602(13)	5587(9)	25(5)
H(7)	11980(20)	5453(13)	4278(9)	27(5)
H(8)	10830(20)	4189(13)	3232(9)	25(5)
H(9)	9530(20)	2522(14)	3890(9)	32(5)
H(10)	12150(20)	3364(13)	4448(9)	27(5)
H(4A)	7263	3237	5802	26
H(5A)	6400	3260	6876	31
H(6A)	6916	4558	7578	30
H(7A)	8319	5817	7202	27
H(8A)	9207	5793	6133	24
H(11)	4277	5725	6386	25
H(13)	7020	7900	6222	25
H(15A)	3990	4568	5618	34
H(15B)	5333	4297	5194	34
H(15C)	4138	4951	4876	34
H(16A)	5732	6844	7427	43
H(16B)	4220	7132	7169	43
H(16C)	5452	7907	7140	43
H(17A)	7744	8239	4976	34
H(17B)	8499	7278	4718	34
H(17C)	8893	7722	5423	34
H(20)	4850	7403	2785	37
H(22)	3705	4617	2829	36
H(24A)	6317	8073	3476	43
H(24B)	7511	7388	3764	43
H(24C)	6220	7681	4218	43
H(25A)	3811	6110	1704	78
H(25B)	2861	6850	2111	78
H(25C)	2485	5721	2098	78
H(26A)	4146	3728	3891	40
H(26B)	5694	3852	4162	40
H(26C)	5435	3496	3420	40

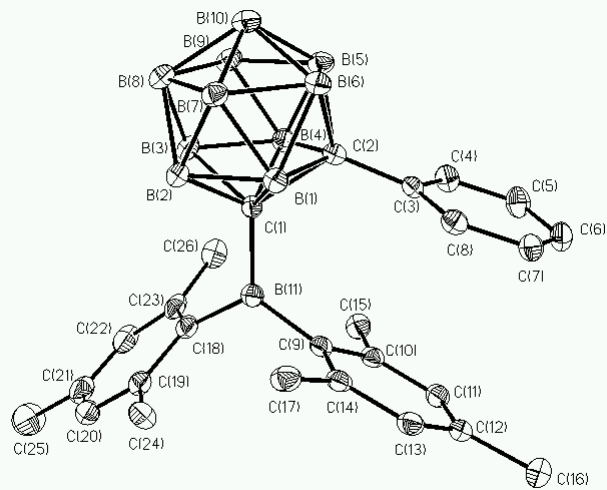


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka25.

Identification code	jaka25
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula	C25 H37 B11 N2 Si
Formula weight	512.57
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	Orthorhombic P b c a
Unit cell dimensions	a = 10.5981(3) \AA alpha = 90 deg. b = 21.2614(6) \AA beta = 90 deg. c = 25.8359(8) \AA gamma = 90 deg.
Volume	5821.6(3) \AA^3
Z, Calculated density	8, 1.170 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.101 mm^-1
F(000)	2160
Crystal size, colour and habit	0.28 x 0.20 x 0.14 mm^3, colourless plate
Theta range for data collection	3.55 to 27.50 deg.
Index ranges	-13<=h<=13, -26<=k<=26, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	163059 / 6464 [R(int) = 0.0274]
Completeness to theta = 27.50	96.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9860 and 0.9723
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6464 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F^2	1.016
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.1035 [5712]
R indices (all data)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.1104
Largest diff. peak and hole	0.383 and -0.252 e.\AA^-3
remarks	Hydrogens bonded to boron atoms were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka25. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3442(1)	1291(1)	231(1)	19(1)
N(1)	2845(1)	1875(1)	1694(1)	15(1)
N(2)	3736(1)	2778(1)	1372(1)	15(1)
B(1)	3941(1)	2114(1)	1432(1)	15(1)
B(2)	5089(1)	914(1)	1194(1)	17(1)
B(3)	6142(1)	1334(1)	1606(1)	17(1)
B(4)	6598(1)	2029(1)	1274(1)	18(1)
B(5)	5816(1)	2034(1)	662(1)	17(1)
B(6)	6402(1)	1386(1)	301(1)	20(1)
B(7)	5937(1)	693(1)	630(1)	20(1)
B(8)	6691(1)	679(1)	1243(1)	19(1)
B(9)	7635(1)	1373(1)	1291(1)	20(1)
B(10)	7436(1)	1814(1)	706(1)	21(1)
B(11)	7509(1)	976(1)	688(1)	21(1)
C(1)	1983(1)	2373(1)	1757(1)	16(1)
C(2)	2525(1)	2919(1)	1562(1)	16(1)
C(3)	1893(1)	3491(1)	1582(1)	18(1)
C(4)	687(1)	3510(1)	1792(1)	19(1)
C(5)	127(1)	2955(1)	1988(1)	18(1)
C(6)	782(1)	2387(1)	1974(1)	18(1)
C(7)	-18(1)	4125(1)	1809(1)	25(1)

C(8)	-1196(1)	2971(1)	2201(1)	24(1)
C(9)	2553(1)	1259(1)	1885(1)	16(1)
C(10)	1562(1)	918(1)	1673(1)	23(1)
C(11)	1346(1)	305(1)	1845(1)	31(1)
C(12)	2102(1)	43(1)	2224(1)	32(1)
C(13)	3056(1)	393(1)	2445(1)	27(1)
C(14)	3279(1)	1003(1)	2280(1)	20(1)
C(15)	4507(1)	3300(1)	1216(1)	16(1)
C(16)	4285(1)	3598(1)	745(1)	20(1)
C(17)	4976(1)	4132(1)	616(1)	25(1)
C(18)	5881(1)	4364(1)	952(1)	25(1)
C(19)	6094(1)	4068(1)	1421(1)	21(1)
C(20)	5401(1)	3538(1)	1558(1)	18(1)
C(21)	5110(1)	1728(1)	1210(1)	14(1)
C(22)	4985(1)	1342(1)	628(1)	16(1)
C(23)	2332(1)	1940(1)	386(1)	25(1)
C(24)	2692(1)	518(1)	373(1)	26(1)
C(25)	3901(1)	1344(1)	-463(1)	29(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka25.

Si(1)-C(23)	1.8578(13)
Si(1)-C(25)	1.8623(14)
Si(1)-C(24)	1.8628(13)
Si(1)-C(22)	1.9336(12)
N(1)-C(1)	1.4073(14)
N(1)-C(9)	1.4324(14)
N(1)-B(1)	1.4368(15)
N(2)-C(2)	1.4067(14)
N(2)-C(15)	1.4361(14)
N(2)-B(1)	1.4366(15)
B(1)-C(21)	1.5942(16)
B(2)-C(22)	1.7233(17)
B(2)-C(21)	1.7305(16)
B(2)-B(8)	1.7743(19)
B(2)-B(7)	1.7749(19)
B(2)-B(3)	1.7815(19)
B(2)-H(2)	1.054(15)
B(3)-C(21)	1.7143(17)
B(3)-B(4)	1.7761(19)
B(3)-B(8)	1.7767(19)
B(3)-B(9)	1.7812(19)
B(3)-H(3)	1.084(14)
B(4)-C(21)	1.7096(16)
B(4)-B(10)	1.7729(19)
B(4)-B(9)	1.7758(18)
B(4)-B(5)	1.7838(19)
B(4)-H(4)	1.084(15)
B(5)-C(22)	1.7177(17)
B(5)-C(21)	1.7290(17)
B(5)-B(6)	1.7765(19)
B(5)-B(10)	1.7830(19)
B(5)-H(5)	1.052(15)
B(6)-C(22)	1.7257(18)
B(6)-B(10)	1.768(2)
B(6)-B(11)	1.770(2)
B(6)-B(7)	1.7708(19)
B(6)-H(6)	1.045(17)
B(7)-C(22)	1.7083(17)
B(7)-B(8)	1.776(2)
B(7)-B(11)	1.778(2)
B(7)-H(7)	1.082(15)
B(8)-B(9)	1.788(2)
B(8)-B(11)	1.7922(19)
B(8)-H(8)	1.100(16)
B(9)-B(11)	1.778(2)
B(9)-B(10)	1.790(2)
B(9)-H(9)	1.062(17)
B(10)-B(11)	1.7835(19)
B(10)-H(10)	1.067(16)
B(11)-H(11)	1.083(16)
C(1)-C(6)	1.3903(16)
C(1)-C(2)	1.3911(16)
C(2)-C(3)	1.3892(16)
C(3)-C(4)	1.3901(17)
C(4)-C(5)	1.4137(17)
C(4)-C(7)	1.5066(16)
C(5)-C(6)	1.3933(17)
C(5)-C(8)	1.5061(16)
C(9)-C(10)	1.3892(17)
C(9)-C(14)	1.3902(17)
C(10)-C(11)	1.3944(19)
C(11)-C(12)	1.383(2)
C(12)-C(13)	1.380(2)
C(13)-C(14)	1.3860(17)
C(15)-C(16)	1.3916(17)
C(15)-C(20)	1.3908(16)
C(16)-C(17)	1.3912(17)

C(17)-C(18)	1.3848(19)
C(18)-C(19)	1.3839(19)
C(19)-C(20)	1.3903(17)
C(21)-C(22)	1.7186(16)

C(23)-Si(1)-C(25)	109.12(6)
C(23)-Si(1)-C(24)	110.08(6)
C(25)-Si(1)-C(24)	110.78(6)
C(23)-Si(1)-C(22)	112.33(5)
C(25)-Si(1)-C(22)	106.68(6)
C(24)-Si(1)-C(22)	107.81(6)
C(1)-N(1)-C(9)	120.46(9)
C(1)-N(1)-B(1)	108.23(9)
C(9)-N(1)-B(1)	131.31(10)
C(2)-N(2)-C(15)	116.94(9)
C(2)-N(2)-B(1)	107.99(9)
C(15)-N(2)-B(1)	134.75(10)
N(2)-B(1)-N(1)	106.10(10)
N(2)-B(1)-C(21)	125.80(10)
N(1)-B(1)-C(21)	127.96(10)
C(22)-B(2)-C(21)	59.68(7)
C(22)-B(2)-B(8)	105.73(9)
C(21)-B(2)-B(8)	105.55(9)
C(22)-B(2)-B(7)	58.44(7)
C(21)-B(2)-B(7)	106.21(9)
B(8)-B(2)-B(7)	60.03(8)
C(22)-B(2)-B(3)	106.40(9)
C(21)-B(2)-B(3)	58.41(7)
B(8)-B(2)-B(3)	59.95(7)
B(7)-B(2)-B(3)	107.85(9)
C(22)-B(2)-H(2)	118.1(8)
C(21)-B(2)-H(2)	118.8(8)
B(8)-B(2)-H(2)	128.6(8)
B(7)-B(2)-H(2)	123.2(8)
B(3)-B(2)-H(2)	124.2(8)
C(21)-B(3)-B(4)	58.62(7)
C(21)-B(3)-B(8)	106.14(9)
B(4)-B(3)-B(8)	107.98(9)
C(21)-B(3)-B(2)	59.31(7)
B(4)-B(3)-B(2)	107.37(9)
B(8)-B(3)-B(2)	59.82(7)
C(21)-B(3)-B(9)	105.77(9)
B(4)-B(3)-B(9)	59.89(7)
B(8)-B(3)-B(9)	60.35(8)
B(2)-B(3)-B(9)	107.89(9)
C(21)-B(3)-H(3)	116.9(7)
B(4)-B(3)-H(3)	121.5(7)
B(8)-B(3)-H(3)	126.0(7)
B(2)-B(3)-H(3)	117.6(7)
B(9)-B(3)-H(3)	128.7(7)
C(21)-B(4)-B(10)	106.65(9)
C(21)-B(4)-B(9)	106.20(9)
B(10)-B(4)-B(9)	60.58(8)
C(21)-B(4)-B(3)	58.88(7)
B(10)-B(4)-B(3)	108.73(9)
B(9)-B(4)-B(3)	60.19(7)
C(21)-B(4)-B(5)	59.28(7)
B(10)-B(4)-B(5)	60.17(8)
B(9)-B(4)-B(5)	108.35(9)
B(3)-B(4)-B(5)	107.83(9)
C(21)-B(4)-H(4)	116.5(8)
B(10)-B(4)-H(4)	125.8(8)
B(9)-B(4)-H(4)	128.5(8)
B(3)-B(4)-H(4)	120.8(8)
B(5)-B(4)-H(4)	117.5(8)
C(22)-B(5)-C(21)	59.82(7)
C(22)-B(5)-B(6)	59.16(7)
C(21)-B(5)-B(6)	106.82(9)
C(22)-B(5)-B(10)	105.77(9)
C(21)-B(5)-B(10)	105.37(9)
B(6)-B(5)-B(10)	59.57(8)
C(22)-B(5)-B(4)	106.14(9)
C(21)-B(5)-B(4)	58.22(7)
B(6)-B(5)-B(4)	107.33(9)
B(10)-B(5)-B(4)	59.61(8)
C(22)-B(5)-H(5)	117.4(8)
C(21)-B(5)-H(5)	118.6(8)
B(6)-B(5)-H(5)	122.9(8)
B(10)-B(5)-H(5)	129.1(8)
B(4)-B(5)-H(5)	125.0(8)
C(22)-B(6)-B(10)	106.07(9)
C(22)-B(6)-B(11)	105.84(9)
B(10)-B(6)-B(11)	60.55(8)
C(22)-B(6)-B(7)	58.48(7)
B(10)-B(6)-B(7)	108.48(10)
B(11)-B(6)-B(7)	60.30(8)
C(22)-B(6)-B(5)	58.72(7)
B(10)-B(6)-B(5)	60.40(8)
B(11)-B(6)-B(5)	108.47(10)
B(7)-B(6)-B(5)	107.23(9)
C(22)-B(6)-H(6)	118.2(9)

B(10)-B(6)-H(6)	125.6(9)
B(11)-B(6)-H(6)	126.9(9)
B(7)-B(6)-H(6)	120.7(9)
B(5)-B(6)-H(6)	118.8(9)
C(22)-B(7)-B(6)	59.44(7)
C(22)-B(7)-B(2)	59.27(7)
B(6)-B(7)-B(2)	108.29(9)
C(22)-B(7)-B(8)	106.33(9)
B(6)-B(7)-B(8)	108.48(10)
B(2)-B(7)-B(8)	59.97(7)
C(22)-B(7)-B(11)	106.22(9)
B(6)-B(7)-B(11)	59.82(8)
B(2)-B(7)-B(11)	108.36(10)
B(8)-B(7)-B(11)	60.57(8)
C(22)-B(7)-H(7)	115.9(8)
B(6)-B(7)-H(7)	120.2(8)
B(2)-B(7)-H(7)	117.5(8)
B(8)-B(7)-H(7)	126.7(8)
B(11)-B(7)-H(7)	128.8(8)
B(2)-B(8)-B(7)	60.00(8)
B(2)-B(8)-B(3)	60.22(7)
B(7)-B(8)-B(3)	108.04(9)
B(2)-B(8)-B(9)	107.88(9)
B(7)-B(8)-B(9)	107.42(9)
B(3)-B(8)-B(9)	59.95(8)
B(2)-B(8)-B(11)	107.75(9)
B(7)-B(8)-B(11)	59.79(8)
B(3)-B(8)-B(11)	107.66(9)
B(9)-B(8)-B(11)	59.53(8)
B(2)-B(8)-H(8)	119.4(8)
B(7)-B(8)-H(8)	120.9(8)
B(3)-B(8)-H(8)	121.2(8)
B(9)-B(8)-H(8)	124.0(8)
B(11)-B(8)-H(8)	123.7(8)
B(4)-B(9)-B(11)	107.68(10)
B(4)-B(9)-B(3)	59.91(7)
B(11)-B(9)-B(3)	108.11(10)
B(4)-B(9)-B(8)	107.48(9)
B(11)-B(9)-B(8)	60.34(8)
B(3)-B(9)-B(8)	59.70(7)
B(4)-B(9)-B(10)	59.63(8)
B(11)-B(9)-B(10)	59.99(8)
B(3)-B(9)-B(10)	107.75(9)
B(8)-B(9)-B(10)	107.95(10)
B(4)-B(9)-H(9)	120.7(9)
B(11)-B(9)-H(9)	122.2(9)
B(3)-B(9)-H(9)	122.1(9)
B(8)-B(9)-H(9)	123.4(9)
B(10)-B(9)-H(9)	120.7(9)
B(6)-B(10)-B(4)	108.18(9)
B(6)-B(10)-B(11)	59.76(8)
B(4)-B(10)-B(11)	107.55(9)
B(6)-B(10)-B(5)	60.03(8)
B(4)-B(10)-B(5)	60.22(7)
B(11)-B(10)-B(5)	107.57(9)
B(6)-B(10)-B(9)	107.65(10)
B(4)-B(10)-B(9)	59.79(8)
B(11)-B(10)-B(9)	59.66(8)
B(5)-B(10)-B(9)	107.76(9)
B(6)-B(10)-H(10)	122.7(9)
B(4)-B(10)-H(10)	119.6(9)
B(11)-B(10)-H(10)	124.5(8)
B(5)-B(10)-H(10)	120.0(8)
B(9)-B(10)-H(10)	122.4(9)
B(6)-B(11)-B(9)	108.15(9)
B(6)-B(11)-B(7)	59.88(8)
B(9)-B(11)-B(7)	107.79(9)
B(6)-B(11)-B(10)	59.69(8)
B(9)-B(11)-B(10)	60.35(8)
B(7)-B(11)-B(10)	107.48(9)
B(6)-B(11)-B(8)	107.78(9)
B(9)-B(11)-B(8)	60.13(8)
B(7)-B(11)-B(8)	59.64(8)
B(10)-B(11)-B(8)	108.07(9)
B(6)-B(11)-H(11)	118.6(9)
B(9)-B(11)-H(11)	123.7(9)
B(7)-B(11)-H(11)	121.7(8)
B(10)-B(11)-H(11)	120.2(8)
B(8)-B(11)-H(11)	124.7(9)
C(6)-C(1)-C(2)	120.32(10)
C(6)-C(1)-N(1)	131.14(10)
C(2)-C(1)-N(1)	108.54(10)
C(3)-C(2)-C(1)	121.31(10)
C(3)-C(2)-N(2)	129.69(10)
C(1)-C(2)-N(2)	108.99(10)
C(2)-C(3)-C(4)	118.82(11)
C(3)-C(4)-C(5)	120.16(11)
C(3)-C(4)-C(7)	119.48(11)
C(5)-C(4)-C(7)	120.37(11)
C(6)-C(5)-C(4)	120.29(10)
C(6)-C(5)-C(8)	119.51(11)

C(4)-C(5)-C(8)	120.18(11)
C(1)-C(6)-C(5)	119.09(11)
C(10)-C(9)-C(14)	120.22(11)
C(10)-C(9)-N(1)	120.39(11)
C(14)-C(9)-N(1)	119.39(11)
C(9)-C(10)-C(11)	119.14(13)
C(12)-C(11)-C(10)	120.44(13)
C(13)-C(12)-C(11)	120.06(12)
C(12)-C(13)-C(14)	120.14(13)
C(13)-C(14)-C(9)	119.90(12)
C(16)-C(15)-C(20)	120.38(11)
C(16)-C(15)-N(2)	120.10(10)
C(20)-C(16)-N(2)	119.28(10)
C(15)-C(16)-C(17)	119.45(11)
C(18)-C(17)-C(16)	120.31(12)
C(19)-C(18)-C(17)	120.01(11)
C(18)-C(19)-C(20)	120.35(11)
C(19)-C(20)-C(15)	119.49(11)
B(1)-C(21)-B(4)	119.32(9)
B(1)-C(21)-B(3)	122.25(9)
B(4)-C(21)-B(3)	62.50(7)
B(1)-C(21)-C(22)	120.08(9)
B(4)-C(21)-C(22)	109.48(8)
B(3)-C(21)-C(22)	109.68(8)
B(1)-C(21)-B(5)	115.89(9)
B(4)-C(21)-B(5)	62.49(7)
B(3)-C(21)-B(5)	113.34(9)
C(22)-C(21)-B(5)	59.76(7)
B(1)-C(21)-B(2)	120.96(9)
B(4)-C(21)-B(2)	112.88(9)
B(3)-C(21)-B(2)	62.28(7)
C(22)-C(21)-B(2)	59.95(7)
B(5)-C(21)-B(2)	111.19(9)
B(7)-C(22)-B(5)	112.94(9)
B(7)-C(22)-C(21)	109.79(9)
B(5)-C(22)-C(21)	60.42(7)
B(7)-C(22)-B(2)	62.29(7)
B(5)-C(22)-B(2)	112.10(9)
C(21)-C(22)-B(2)	60.37(7)
B(7)-C(22)-B(6)	62.08(8)
B(5)-C(22)-B(6)	62.12(7)
C(21)-C(22)-B(6)	109.62(9)
B(2)-C(22)-B(6)	112.87(9)
B(7)-C(22)-Si(1)	117.08(8)
B(5)-C(22)-Si(1)	120.53(8)
C(21)-C(22)-Si(1)	123.78(7)
B(2)-C(22)-Si(1)	118.31(8)
B(6)-C(22)-Si(1)	118.60(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka25. 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
Si(1)	23(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	14(1)	14(1)	18(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(2)	13(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
B(1)	15(1)	15(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
B(2)	19(1)	13(1)	17(1)	0(1)	2(1)	2(1)
B(3)	16(1)	17(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
B(4)	14(1)	17(1)	23(1)	0(1)	0(1)	0(1)
B(5)	17(1)	15(1)	20(1)	2(1)	3(1)	1(1)
B(6)	21(1)	19(1)	19(1)	2(1)	7(1)	3(1)
B(7)	24(1)	15(1)	20(1)	0(1)	5(1)	3(1)
B(8)	20(1)	17(1)	21(1)	3(1)	3(1)	4(1)
B(9)	16(1)	20(1)	25(1)	3(1)	2(1)	3(1)
B(10)	17(1)	19(1)	26(1)	4(1)	5(1)	2(1)
B(11)	21(1)	18(1)	25(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(1)	15(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	13(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(4)	17(1)	19(1)	20(1)	-4(1)	-3(1)	3(1)
C(5)	15(1)	24(1)	16(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
C(6)	17(1)	20(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(7)	21(1)	22(1)	33(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
C(8)	17(1)	29(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(9)	17(1)	14(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	20(1)	24(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
C(11)	31(1)	25(1)	38(1)	-7(1)	12(1)	-13(1)
C(12)	41(1)	18(1)	38(1)	4(1)	19(1)	-2(1)
C(13)	32(1)	23(1)	27(1)	8(1)	12(1)	7(1)
C(14)	21(1)	20(1)	20(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(15)	14(1)	11(1)	23(1)	-1(1)	3(1)	1(1)

C(16)	19(1)	17(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(17)	27(1)	19(1)	28(1)	7(1)	3(1)	0(1)
C(18)	22(1)	14(1)	37(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(19)	17(1)	17(1)	30(1)	-6(1)	1(1)	-2(1)
C(20)	17(1)	16(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(21)	15(1)	13(1)	16(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	20(1)	14(1)	15(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(23)	24(1)	26(1)	24(1)	0(1)	-6(1)	3(1)
C(24)	29(1)	24(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-6(1)
C(25)	36(1)	35(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka25.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4277(14)	677(6)	1323(6)	19(3)
H(3)	5937(13)	1337(6)	2017(6)	17(3)
H(4)	6679(13)	2473(7)	1477(6)	20(3)
H(5)	5411(14)	2433(7)	488(6)	25(4)
H(6)	6380(15)	1408(7)	-103(7)	28(4)
H(7)	5593(14)	292(7)	414(6)	27(4)
H(8)	6923(15)	230(7)	1433(6)	31(4)
H(9)	8496(16)	1395(7)	1501(6)	31(4)
H(10)	8150(15)	2119(7)	559(6)	29(4)
H(11)	8292(15)	743(7)	499(6)	31(4)
H(3A)	2279	3863	1453	21
H(6A)	414	2015	2110	21
H(7A)	482	4451	1636	38
H(7B)	-166	4245	2170	38
H(7C)	-830	4078	1631	38
H(8A)	-1431	2550	2322	35
H(8B)	-1781	3104	1928	35
H(8C)	-1236	3268	2490	35
H(10A)	1038	1099	1415	28
H(11A)	675	67	1700	37
H(12)	1963	-378	2332	38
H(13)	3562	215	2711	33
H(14)	3927	1246	2437	24
H(16)	3667	3438	513	24
H(17)	4825	4338	296	30
H(18)	6356	4726	861	29
H(19)	6716	4227	1651	25
H(20)	5537	3340	1883	22
H(23A)	2770	2344	353	37
H(23B)	2023	1891	741	37
H(23C)	1618	1929	145	37
H(24A)	2437	504	738	39
H(24B)	3296	179	304	39
H(24C)	1948	463	153	39
H(25A)	3140	1344	-679	44
H(25B)	4430	983	-554	44
H(25C)	4374	1734	-522	44

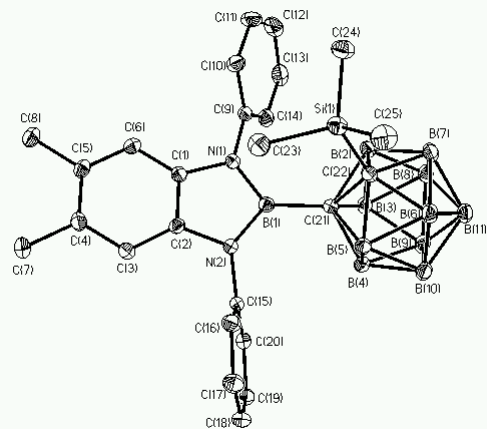


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka26.

Identification code	jaka26
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula	C22 H23 B N2
Formula weight	326.23
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	Trigonal R -3
Unit cell dimensions	a = 18.3607(6) \AA alpha = 90 deg. b = 18.3607(6) \AA beta = 90 deg. c = 27.8834(11) \AA gamma = 120 deg.
Volume	8140.6(5) \AA^3
Z, Calculated density	18, 1.198 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.069 mm^-1
F(000)	3132
Crystal size, colour and habit	0.21 x 0.15 x 0.10 mm^3, colourless fragment
Theta range for data collection	2.95 to 30.00 deg.
Index ranges	-25<=h<=25, -25<=k<=25, -39<=l<=38
Reflections collected / unique	64555 / 5272 [R(int) = 0.0939]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9929 and 0.9858
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5272 / 0 / 229
Goodness-of-fit on F^2	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0992 [3323]
R indices (all data)	R1 = 0.1024, wR2 = 0.1238
Largest diff. peak and hole	0.351 and -0.246 e.\AA^-3
remarks	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka26. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3438(1)	3433(1)	877(1)	15(1)
N(2)	3298(1)	2126(1)	808(1)	16(1)
B(1)	3920(1)	3012(1)	810(1)	16(1)
C(1)	2577(1)	2830(1)	892(1)	15(1)
C(2)	2496(1)	2032(1)	854(1)	18(1)
C(3)	1718(1)	1314(1)	870(1)	29(1)
C(4)	1015(1)	1405(1)	920(1)	35(1)
C(5)	1090(1)	2193(1)	949(1)	24(1)
C(6)	1873(1)	2918(1)	937(1)	18(1)
C(7)	3689(1)	4298(1)	947(1)	15(1)
C(8)	3455(1)	4712(1)	620(1)	18(1)
C(9)	3677(1)	5544(1)	698(1)	20(1)
C(10)	4138(1)	5968(1)	1100(1)	20(1)
C(11)	4374(1)	5554(1)	1426(1)	19(1)
C(12)	4144(1)	4717(1)	1353(1)	17(1)
C(13)	3371(1)	1385(1)	787(1)	17(1)
C(14)	3714(1)	1177(1)	1170(1)	19(1)
C(15)	3767(1)	449(1)	1153(1)	21(1)
C(16)	3464(1)	-78(1)	758(1)	22(1)
C(17)	3112(1)	125(1)	379(1)	20(1)
C(18)	3067(1)	858(1)	390(1)	18(1)
C(19)	4900(1)	3426(1)	711(1)	18(1)
C(20)	5245(1)	4284(1)	465(1)	25(1)

C(21)	5386(1)	3544(1)	1180(1)	32(1)
C(22)	5079(1)	2875(1)	371(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka26.

N(1)-C(1)	1.4051(18)
N(1)-C(7)	1.4298(18)
N(1)-B(1)	1.450(2)
N(2)-C(2)	1.4006(18)
N(2)-C(13)	1.4332(18)
N(2)-B(1)	1.446(2)
B(1)-C(19)	1.587(2)
C(1)-C(6)	1.387(2)
C(1)-C(2)	1.399(2)
C(2)-C(3)	1.377(2)
C(3)-C(4)	1.388(2)
C(4)-C(5)	1.387(2)
C(5)-C(6)	1.388(2)
C(7)-C(8)	1.386(2)
C(7)-C(12)	1.389(2)
C(8)-C(9)	1.388(2)
C(9)-C(10)	1.387(2)
C(10)-C(11)	1.386(2)
C(11)-C(12)	1.390(2)
C(13)-C(14)	1.388(2)
C(13)-C(18)	1.389(2)
C(14)-C(15)	1.388(2)
C(15)-C(16)	1.385(2)
C(16)-C(17)	1.384(2)
C(17)-C(18)	1.389(2)
C(19)-C(20)	1.535(2)
C(19)-C(21)	1.536(2)
C(19)-C(22)	1.538(2)
C(1)-N(1)-C(7)	118.84(11)
C(1)-N(1)-B(1)	109.24(12)
C(7)-N(1)-B(1)	131.86(12)
C(2)-N(2)-C(13)	118.62(12)
C(2)-N(2)-B(1)	109.22(12)
C(13)-N(2)-B(1)	132.12(12)
N(2)-B(1)-N(1)	104.47(12)
N(2)-B(1)-C(19)	127.42(13)
N(1)-B(1)-C(19)	127.89(13)
C(6)-C(1)-C(2)	120.71(13)
C(6)-C(1)-N(1)	131.08(13)
C(2)-C(1)-N(1)	108.22(12)
C(3)-C(2)-C(1)	121.11(14)
C(3)-C(2)-N(2)	130.09(14)
C(1)-C(2)-N(2)	108.79(12)
C(2)-C(3)-C(4)	118.02(15)
C(5)-C(4)-C(3)	121.22(15)
C(4)-C(5)-C(6)	120.90(15)
C(1)-C(6)-C(5)	118.02(14)
C(8)-C(7)-C(12)	120.01(13)
C(8)-C(7)-N(1)	120.24(13)
C(12)-C(7)-N(1)	119.72(13)
C(7)-C(8)-C(9)	119.94(14)
C(10)-C(9)-C(8)	120.33(14)
C(11)-C(10)-C(9)	119.60(14)
C(10)-C(11)-C(12)	120.35(14)
C(7)-C(12)-C(11)	119.75(14)
C(14)-C(13)-C(18)	120.05(14)
C(14)-C(13)-N(2)	120.02(14)
C(18)-C(13)-N(2)	119.88(13)
C(15)-C(14)-C(13)	119.88(15)
C(16)-C(15)-C(14)	120.17(15)
C(17)-C(16)-C(15)	119.89(14)
C(16)-C(17)-C(18)	120.30(15)
C(13)-C(18)-C(17)	119.69(14)
C(20)-C(19)-C(21)	108.83(13)
C(20)-C(19)-C(22)	106.58(13)
C(21)-C(19)-C(22)	108.46(14)
C(20)-C(19)-B(1)	110.92(13)
C(21)-C(19)-B(1)	111.08(13)
C(22)-C(19)-B(1)	110.82(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for jaka26. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 π² [h² a² U₁₁ + ... + 2 h k a* b* U₁₂]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	14(1)	12(1)	19(1)	-2(1)	-1(1)	6(1)
N(2)	15(1)	14(1)	22(1)	1(1)	1(1)	9(1)
B(1)	16(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	8(1)
C(1)	14(1)	15(1)	15(1)	1(1)	0(1)	7(1)
C(2)	14(1)	17(1)	23(1)	1(1)	1(1)	9(1)
C(3)	18(1)	14(1)	57(1)	2(1)	3(1)	8(1)
C(4)	14(1)	17(1)	70(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(5)	14(1)	22(1)	39(1)	1(1)	2(1)	11(1)
C(6)	18(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	-1(1)	11(1)
C(7)	13(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
C(8)	18(1)	18(1)	17(1)	-3(1)	-2(1)	9(1)
C(9)	23(1)	18(1)	22(1)	1(1)	0(1)	12(1)
C(10)	18(1)	14(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(11)	15(1)	18(1)	22(1)	-5(1)	-2(1)	7(1)
C(12)	13(1)	17(1)	20(1)	0(1)	0(1)	7(1)
C(13)	15(1)	15(1)	22(1)	3(1)	4(1)	8(1)
C(14)	19(1)	21(1)	19(1)	0(1)	1(1)	12(1)
C(15)	22(1)	24(1)	23(1)	6(1)	2(1)	16(1)
C(16)	23(1)	19(1)	28(1)	4(1)	7(1)	13(1)
C(17)	22(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	10(1)
C(18)	18(1)	17(1)	18(1)	2(1)	1(1)	9(1)
C(19)	15(1)	17(1)	23(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
C(20)	18(1)	18(1)	35(1)	1(1)	8(1)	7(1)
C(21)	17(1)	43(1)	34(1)	-2(1)	-4(1)	13(1)
C(22)	21(1)	20(1)	41(1)	-1(1)	11(1)	11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (× 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for jaka26.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1664	773	849	35
H(4)	473	917	934	42
H(5)	598	2238	977	29
H(6)	1925	3458	960	21
H(8)	3143	4426	342	22
H(9)	3512	5826	474	24
H(10)	4291	6538	1152	24
H(11)	4695	5844	1700	23
H(12)	4298	4432	1580	20
H(14)	3913	1532	1444	23
H(15)	4012	312	1413	26
H(16)	3497	-577	748	26
H(17)	2901	-238	109	24
H(18)	2828	998	129	22
H(20A)	5190	4674	682	37
H(20B)	4925	4219	171	37
H(20C)	5839	4508	385	37
H(21A)	5986	3791	1109	48
H(21B)	5179	2998	1336	48
H(21C)	5303	3920	1394	48
H(22A)	4759	2779	74	41
H(22B)	4912	2335	526	41
H(22C)	5682	3161	297	41

~ 202 ~

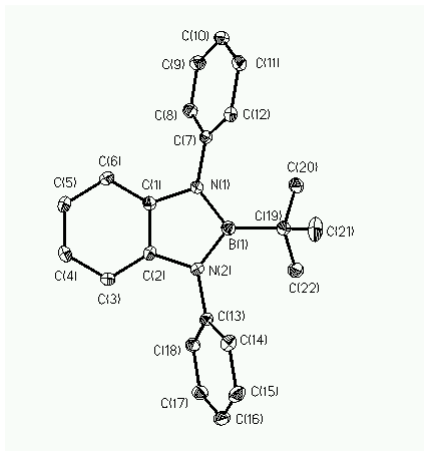


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka27.

Identification code	jaka27
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₃ B ₁₁ N ₂ Si
Formula weight	484.51
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Monoclinic C 2/c
Unit cell dimensions	a = 32.7337(10) Å alpha = 90 deg. b = 9.1743(3) Å beta = 92.5270(10) deg. c = 17.9601(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	5388.3(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.195 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.870 mm ⁻¹
F(000)	2032
Crystal size, colour and habit	0.19 x 0.16 x 0.14 mm ³ , colourless polyhedron
Theta range for data collection	2.70 to 69.99 deg.
Index ranges	-39<=h<=39, -11<=k<=11, -21<=l<=20
Reflections collected / unique	76989 / 5031 [R(int) = 0.0301]
Completeness to theta = 69.99	98.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8893 and 0.8521
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5031 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0823 [4771]
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0840
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.307 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens bonded to boron atoms were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka27. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1191(1)	4429(1)	5235(1)	18(1)
N(1)	1271(1)	8917(1)	4750(1)	14(1)
N(2)	1828(1)	8916(1)	5572(1)	14(1)
B(1)	1418(1)	8370(1)	5461(1)	14(1)
B(2)	662(1)	6981(1)	5852(1)	16(1)
B(3)	781(1)	8469(1)	6460(1)	16(1)
B(4)	1243(1)	8049(1)	6967(1)	16(1)
B(5)	1410(1)	6308(1)	6662(1)	16(1)
B(6)	1036(1)	5019(1)	6918(1)	17(1)
B(7)	575(1)	5431(1)	6411(1)	17(1)
B(8)	405(1)	7171(2)	6697(1)	18(1)
B(9)	768(1)	7830(2)	7393(1)	18(1)
B(10)	1161(1)	6487(2)	7521(1)	18(1)
B(11)	639(1)	5952(2)	7362(1)	18(1)
C(1)	1580(1)	9767(1)	4451(1)	15(1)
C(2)	1918(1)	9766(1)	4952(1)	15(1)
C(3)	2266(1)	10565(1)	4812(1)	17(1)
C(4)	2267(1)	11353(1)	4151(1)	20(1)
C(5)	1930(1)	11355(1)	3653(1)	20(1)
C(6)	1579(1)	10571(1)	3798(1)	18(1)
C(7)	883(1)	8857(1)	4345(1)	15(1)
C(8)	820(1)	7891(1)	3758(1)	21(1)
C(9)	446(1)	7874(1)	3361(1)	26(1)
C(10)	139(1)	8825(1)	3548(1)	24(1)
C(11)	206(1)	9806(1)	4125(1)	21(1)
C(12)	579(1)	9833(1)	4521(1)	17(1)
C(13)	2151(1)	8791(1)	6140(1)	15(1)
C(14)	2218(1)	9912(1)	6650(1)	19(1)
C(15)	2558(1)	9873(1)	7139(1)	22(1)
C(16)	2830(1)	8719(1)	7117(1)	22(1)
C(17)	2763(1)	7605(1)	6609(1)	22(1)
C(18)	2424(1)	7644(1)	6116(1)	18(1)
C(19)	1163(1)	7512(1)	6058(1)	14(1)
C(20)	1039(1)	5706(1)	6026(1)	15(1)
C(21)	1373(1)	2716(2)	5688(1)	36(1)
C(22)	1618(1)	5235(2)	4729(1)	25(1)
C(23)	735(1)	4080(2)	4611(1)	27(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka27.

Si(1)-C(23)	1.8537(13)
Si(1)-C(22)	1.8557(13)
Si(1)-C(21)	1.8554(14)
Si(1)-C(20)	1.8220(12)
N(1)-C(1)	1.4021(14)
N(1)-B(1)	1.4355(15)
N(1)-C(7)	1.4374(14)
N(2)-C(2)	1.4021(14)
N(2)-B(1)	1.4392(15)
N(2)-C(13)	1.4406(13)
B(1)-C(19)	1.5954(16)
B(2)-C(20)	1.7196(16)
B(2)-C(19)	1.7345(16)
B(2)-B(7)	1.7720(18)
B(2)-B(8)	1.7772(18)
B(2)-B(3)	1.7806(18)
B(2)-H(2A)	1.071(13)
B(3)-C(19)	1.7137(16)
B(3)-B(4)	1.7730(18)
B(3)-B(8)	1.7770(18)
B(3)-B(9)	1.7760(18)
B(3)-H(3A)	1.093(14)
B(4)-C(19)	1.7138(16)
B(4)-B(10)	1.7718(18)
B(4)-B(9)	1.7753(18)
B(4)-B(5)	1.7817(18)
B(4)-H(4A)	1.061(14)
B(5)-C(20)	1.7203(16)
B(5)-C(19)	1.7234(16)
B(5)-B(6)	1.7770(18)
B(5)-B(10)	1.7831(18)
B(5)-H(5A)	1.070(14)
B(6)-C(20)	1.7222(17)
B(6)-B(10)	1.7645(19)
B(6)-B(7)	1.7684(18)
B(6)-B(11)	1.7737(19)
B(6)-H(6A)	1.078(15)
B(7)-C(20)	1.7167(17)

B(7)-B(8)	1.7740(18)
B(7)-B(11)	1.7767(19)
B(7)-H(7A)	1.060(15)
B(8)-B(11)	1.7841(19)
B(8)-B(9)	1.7895(19)
B(8)-H(8A)	1.093(14)
B(9)-B(11)	1.7740(19)
B(9)-B(10)	1.7899(19)
B(9)-H(9A)	1.093(15)
B(10)-B(11)	1.7881(18)
B(10)-H(10A)	1.094(14)
B(11)-H(11A)	1.099(14)
C(1)-C(6)	1.3859(16)
C(1)-C(2)	1.3929(15)
C(2)-C(3)	1.3869(16)
C(3)-C(4)	1.3897(17)
C(4)-C(5)	1.3911(17)
C(5)-C(6)	1.3909(17)
C(7)-C(12)	1.3849(16)
C(7)-C(8)	1.3860(16)
C(8)-C(9)	1.3898(17)
C(9)-C(10)	1.3842(18)
C(10)-C(11)	1.3823(18)
C(11)-C(12)	1.3851(16)
C(13)-C(18)	1.3835(16)
C(13)-C(14)	1.3881(16)
C(14)-C(15)	1.3884(16)
C(15)-C(16)	1.3860(18)
C(16)-C(17)	1.3808(18)
C(17)-C(18)	1.3899(16)
C(19)-C(20)	1.7068(15)

C(23)-S1(1)-C(22)	112.02(6)
C(22)-S1(1)-C(21)	110.70(7)
C(22)-S1(1)-C(21)	108.53(7)
C(23)-S1(1)-C(20)	108.99(6)
C(22)-S1(1)-C(20)	110.12(5)
C(21)-S1(1)-C(20)	106.33(6)
C(1)-N(1)-B(1)	108.41(9)
C(1)-N(1)-C(7)	117.69(9)
B(1)-N(1)-C(7)	133.67(9)
C(2)-N(2)-B(1)	108.04(9)
C(2)-N(2)-C(13)	115.79(9)
B(1)-N(2)-C(13)	136.17(9)
N(1)-B(1)-N(2)	106.01(10)
N(1)-B(1)-C(19)	127.30(10)
N(2)-B(1)-C(19)	126.24(10)
C(20)-B(2)-C(19)	59.22(6)
C(20)-B(2)-B(7)	58.88(7)
C(19)-B(2)-B(7)	106.19(9)
C(20)-B(2)-B(8)	105.95(9)
C(19)-B(2)-B(8)	105.59(9)
B(7)-B(2)-B(8)	59.98(7)
C(20)-B(2)-B(3)	105.95(9)
C(19)-B(2)-B(3)	58.34(7)
B(7)-B(2)-B(3)	107.65(9)
B(8)-B(2)-B(3)	59.93(7)
C(20)-B(2)-H(2A)	118.0(7)
C(19)-B(2)-H(2A)	119.1(7)
B(7)-B(2)-H(2A)	123.0(8)
B(8)-B(2)-H(2A)	128.4(7)
B(3)-B(2)-H(2A)	124.6(8)
C(19)-B(3)-B(4)	58.85(7)
C(19)-B(3)-B(8)	106.49(9)
B(4)-B(3)-B(8)	108.41(9)
C(19)-B(3)-B(9)	106.08(9)
B(4)-B(3)-B(9)	60.03(7)
B(8)-B(3)-B(9)	60.49(7)
C(19)-B(3)-B(2)	59.49(7)
B(4)-B(3)-B(2)	107.85(9)
B(8)-B(3)-B(2)	59.94(7)
B(9)-B(3)-B(2)	108.19(9)
C(19)-B(3)-H(3A)	116.3(7)
B(4)-B(3)-H(3A)	120.2(7)
B(8)-B(3)-H(3A)	126.6(7)
B(9)-B(3)-H(3A)	128.3(7)
B(2)-B(3)-H(3A)	118.0(7)
C(19)-B(4)-B(3)	58.85(7)
C(19)-B(4)-B(10)	106.35(9)
B(3)-B(4)-B(10)	108.46(9)
C(19)-B(4)-B(9)	106.11(9)
B(3)-B(4)-B(9)	60.07(7)
B(10)-B(4)-B(9)	60.61(7)
C(19)-B(4)-B(5)	59.04(7)
B(3)-B(4)-B(5)	107.63(9)
B(10)-B(4)-B(5)	60.24(7)
B(9)-B(4)-B(5)	108.49(9)
C(19)-B(4)-H(4A)	117.2(7)
B(3)-B(4)-H(4A)	120.2(7)
B(10)-B(4)-H(4A)	126.2(7)
B(9)-B(4)-H(4A)	127.3(7)

B(5)-B(4)-H(4A)	118.7(8)
C(20)-B(5)-C(19)	59.42(6)
C(20)-B(5)-B(6)	58.98(7)
C(19)-B(5)-B(6)	106.29(9)
C(20)-B(5)-B(10)	105.59(9)
C(19)-B(5)-B(10)	105.44(9)
B(6)-B(5)-B(10)	59.42(7)
C(20)-B(5)-B(4)	106.02(9)
C(19)-B(5)-B(4)	58.51(7)
B(6)-B(5)-B(4)	107.06(9)
B(10)-B(5)-B(4)	59.61(7)
C(20)-B(5)-H(5A)	117.5(7)
C(19)-B(5)-H(5A)	119.1(7)
B(6)-B(5)-H(5A)	122.7(8)
B(10)-B(5)-H(5A)	128.9(7)
B(4)-B(5)-H(5A)	125.4(8)
C(20)-B(6)-B(10)	106.32(9)
C(20)-B(6)-B(7)	58.90(7)
B(10)-B(6)-B(7)	108.81(9)
C(20)-B(6)-B(11)	106.07(9)
B(10)-B(6)-B(11)	60.71(7)
B(7)-B(6)-B(11)	60.21(7)
C(20)-B(6)-B(5)	58.87(7)
B(10)-B(6)-B(5)	60.46(7)
B(7)-B(6)-B(5)	107.84(9)
B(11)-B(6)-B(5)	108.75(9)
C(20)-B(6)-H(6A)	118.9(7)
B(10)-B(6)-H(6A)	124.2(7)
B(7)-B(6)-H(6A)	121.5(7)
B(11)-B(6)-H(6A)	126.6(8)
B(5)-B(6)-H(6A)	118.2(8)
C(20)-B(7)-B(6)	59.21(7)
C(20)-B(7)-B(2)	59.04(7)
B(6)-B(7)-B(2)	107.93(9)
C(20)-B(7)-B(8)	106.21(9)
B(6)-B(7)-B(8)	108.33(9)
B(2)-B(7)-B(8)	60.16(7)
C(20)-B(7)-B(11)	106.19(9)
B(6)-B(7)-B(11)	60.04(7)
B(2)-B(7)-B(11)	108.30(9)
B(8)-B(7)-B(11)	60.33(7)
C(20)-B(7)-H(7A)	116.7(8)
B(6)-B(7)-H(7A)	120.0(8)
B(2)-B(7)-H(7A)	118.4(8)
B(8)-B(7)-H(7A)	126.7(8)
B(11)-B(7)-H(7A)	127.9(8)
B(7)-B(8)-B(2)	59.86(7)
B(7)-B(8)-B(3)	107.72(9)
B(2)-B(8)-B(3)	60.13(7)
B(7)-B(8)-B(11)	59.91(7)
B(2)-B(8)-B(11)	107.73(9)
B(3)-B(8)-B(11)	107.38(9)
B(7)-B(8)-B(9)	107.42(9)
B(2)-B(8)-B(9)	107.74(9)
B(3)-B(8)-B(9)	59.73(7)
B(11)-B(8)-B(9)	59.53(7)
B(7)-B(8)-H(8A)	121.1(8)
B(2)-B(8)-H(8A)	119.2(7)
B(3)-B(8)-H(8A)	121.1(8)
B(11)-B(8)-H(8A)	124.1(7)
B(9)-B(8)-H(8A)	124.2(7)
B(11)-B(9)-B(4)	107.92(9)
B(11)-B(9)-B(3)	107.87(9)
B(4)-B(9)-B(3)	59.90(7)
B(11)-B(9)-B(8)	60.09(7)
B(4)-B(9)-B(8)	107.75(9)
B(3)-B(9)-B(8)	59.78(7)
B(11)-B(9)-B(10)	60.22(7)
B(4)-B(9)-B(10)	59.60(7)
B(3)-B(9)-B(10)	107.52(9)
B(8)-B(9)-B(10)	107.96(9)
B(11)-B(9)-H(9A)	123.6(8)
B(4)-B(9)-H(9A)	121.0(8)
B(3)-B(9)-H(9A)	119.6(8)
B(8)-B(9)-H(9A)	121.2(8)
B(10)-B(9)-H(9A)	123.7(8)
B(6)-B(10)-B(4)	108.04(9)
B(6)-B(10)-B(5)	60.12(7)
B(4)-B(10)-B(5)	60.16(7)
B(6)-B(10)-B(11)	59.90(7)
B(4)-B(10)-B(11)	107.45(9)
B(5)-B(10)-B(11)	107.84(9)
B(6)-B(10)-B(9)	107.47(9)
B(4)-B(10)-B(9)	59.79(7)
B(5)-B(10)-B(9)	107.77(9)
B(11)-B(10)-B(9)	59.45(7)
B(6)-B(10)-H(10A)	120.3(8)
B(4)-B(10)-H(10A)	122.4(8)
B(5)-B(10)-H(10A)	120.3(8)
B(11)-B(10)-H(10A)	122.5(8)
B(9)-B(10)-H(10A)	123.9(8)

B(6)-B(11)-B(9)	107.77(9)
B(6)-B(11)-B(7)	59.75(7)
B(9)-B(11)-B(7)	107.99(9)
B(6)-B(11)-B(8)	107.64(9)
B(9)-B(11)-B(8)	60.39(7)
B(7)-B(11)-B(8)	59.76(7)
B(6)-B(11)-B(10)	59.39(7)
B(9)-B(11)-B(10)	60.33(7)
B(7)-B(11)-B(10)	107.39(9)
B(8)-B(11)-B(10)	108.29(9)
B(6)-B(11)-H(11A)	120.7(8)
B(9)-B(11)-H(11A)	123.6(8)
B(7)-B(11)-H(11A)	119.9(8)
B(8)-B(11)-H(11A)	121.7(8)
B(10)-B(11)-H(11A)	123.0(8)
C(6)-C(1)-C(2)	121.30(10)
C(6)-C(1)-N(1)	130.09(10)
C(2)-C(1)-N(1)	108.55(10)
C(3)-C(2)-C(1)	121.16(11)
C(3)-C(2)-N(2)	129.82(10)
C(1)-C(2)-N(2)	108.98(10)
C(2)-C(3)-C(4)	117.62(10)
C(5)-C(4)-C(3)	121.16(11)
C(6)-C(5)-C(4)	121.24(11)
C(5)-C(6)-C(1)	117.50(11)
C(12)-C(7)-C(8)	120.28(10)
C(12)-C(7)-N(1)	119.21(10)
C(8)-C(7)-N(1)	120.42(10)
C(7)-C(8)-C(9)	119.57(11)
C(10)-C(9)-C(8)	120.17(12)
C(11)-C(10)-C(9)	119.90(11)
C(10)-C(11)-C(12)	120.27(11)
C(7)-C(12)-C(11)	119.77(11)
C(18)-C(13)-C(14)	120.12(10)
C(18)-C(13)-N(2)	119.55(10)
C(14)-C(13)-N(2)	119.82(10)
C(13)-C(14)-C(15)	119.75(11)
C(16)-C(15)-C(14)	120.09(11)
C(17)-C(16)-C(15)	120.04(11)
C(16)-C(17)-C(18)	120.08(11)
C(13)-C(18)-C(17)	119.92(11)
B(1)-C(19)-C(20)	125.92(9)
B(1)-C(19)-B(4)	115.82(9)
C(20)-C(19)-B(4)	109.74(8)
B(1)-C(19)-B(3)	116.37(9)
C(20)-C(19)-B(3)	109.58(8)
B(4)-C(19)-B(3)	62.30(7)
B(1)-C(19)-B(5)	119.63(9)
C(20)-C(19)-B(5)	60.20(7)
B(4)-C(19)-B(5)	62.44(7)
B(3)-C(19)-B(5)	113.17(9)
B(1)-C(19)-B(2)	120.85(9)
C(20)-C(19)-B(2)	59.95(7)
B(4)-C(19)-B(2)	112.80(9)
B(3)-C(19)-B(2)	62.17(7)
B(5)-C(19)-B(2)	111.51(9)
C(19)-C(20)-B(7)	109.98(8)
C(19)-C(20)-B(5)	60.38(7)
B(7)-C(20)-B(5)	112.96(9)
C(19)-C(20)-B(6)	109.55(8)
B(7)-C(20)-B(6)	61.89(7)
B(5)-C(20)-B(6)	62.15(7)
C(19)-C(20)-B(2)	60.82(7)
B(7)-C(20)-B(2)	62.08(7)
B(5)-C(20)-B(2)	112.40(9)
B(6)-C(20)-B(2)	112.57(9)
C(19)-C(20)-Si(1)	123.27(7)
B(7)-C(20)-Si(1)	118.07(8)
B(5)-C(20)-Si(1)	119.26(7)
B(6)-C(20)-Si(1)	118.46(7)
B(2)-C(20)-Si(1)	119.17(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² × 10³) for jaka27. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: -2 pi² [h² a² U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	22(1)	16(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	3(1)
N(1)	14(1)	16(1)	14(1)	1(1)	1(1)	0(1)
N(2)	14(1)	16(1)	13(1)	1(1)	0(1)	1(1)
B(1)	15(1)	14(1)	14(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
B(2)	14(1)	16(1)	18(1)	1(1)	0(1)	1(1)
B(3)	16(1)	16(1)	18(1)	0(1)	3(1)	2(1)

B(4)	18(1)	17(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
B(5)	17(1)	17(1)	13(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
B(6)	20(1)	17(1)	15(1)	2(1)	0(1)	1(1)
B(7)	17(1)	17(1)	18(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
B(8)	17(1)	18(1)	19(1)	2(1)	4(1)	1(1)
B(9)	20(1)	19(1)	16(1)	0(1)	4(1)	0(1)
B(10)	20(1)	19(1)	14(1)	1(1)	1(1)	0(1)
B(11)	20(1)	19(1)	17(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(1)	16(1)	14(1)	15(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(2)	17(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(3)	16(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(4)	20(1)	17(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(5)	24(1)	19(1)	18(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(6)	20(1)	19(1)	15(1)	1(1)	0(1)	3(1)
C(7)	15(1)	17(1)	13(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
C(8)	23(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	-3(1)	5(1)
C(9)	31(1)	25(1)	22(1)	-5(1)	-9(1)	2(1)
C(10)	19(1)	29(1)	24(1)	3(1)	-7(1)	0(1)
C(11)	18(1)	25(1)	20(1)	4(1)	1(1)	4(1)
C(12)	19(1)	18(1)	14(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(13)	13(1)	18(1)	13(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(14)	18(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(15)	22(1)	26(1)	19(1)	-5(1)	-1(1)	-3(1)
C(16)	16(1)	30(1)	19(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)
C(17)	17(1)	23(1)	25(1)	4(1)	0(1)	4(1)
C(18)	18(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(19)	14(1)	13(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(20)	16(1)	14(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(21)	58(1)	21(1)	28(1)	-5(1)	-1(1)	15(1)
C(22)	21(1)	29(1)	24(1)	-9(1)	4(1)	3(1)
C(23)	29(1)	29(1)	21(1)	-6(1)	-1(1)	-6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (× 10⁴) and isotropic displacement parameters (Å² × 10³) for jaka27.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	539(4)	7090(15)	5292(7)	20(3)
H(3A)	725(4)	9573(15)	6251(8)	20(3)
H(4A)	1465(4)	8873(15)	7077(7)	20(3)
H(5A)	1719(4)	6013(15)	6570(7)	21(3)
H(6A)	1132(4)	3909(16)	7016(8)	23(4)
H(7A)	391(4)	4578(16)	6181(8)	24(4)
H(8A)	80(4)	7451(15)	6674(8)	24(4)
H(9A)	676(5)	8571(17)	7831(8)	30(4)
H(10A)	1330(4)	6293(16)	8050(8)	25(4)
H(11A)	462(4)	5405(16)	7786(8)	25(4)
H(3)	2495	10573	5155	21
H(4)	2503	11900	4038	24
H(5)	1939	11902	3205	24
H(6)	1346	10586	3462	22
H(8)	1032	7244	3527	26
H(9)	401	7208	2961	31
H(10)	-118	8805	3280	29
H(11)	-4	10464	4250	25
H(12)	626	10516	4913	21
H(14)	2031	10704	6665	22
H(15)	2604	10638	7489	27
H(16)	3063	8693	7452	26
H(17)	2949	6811	6597	26
H(18)	2381	6884	5762	22
H(21A)	1149	2269	5952	54
H(21B)	1600	2933	6044	54
H(21C)	1465	2041	5308	54
H(22A)	1717	4522	4372	37
H(22B)	1841	5499	5085	37
H(22C)	1521	6108	4460	37
H(23A)	641	4999	4384	40
H(23B)	517	3660	4899	40
H(23C)	807	3397	4218	40

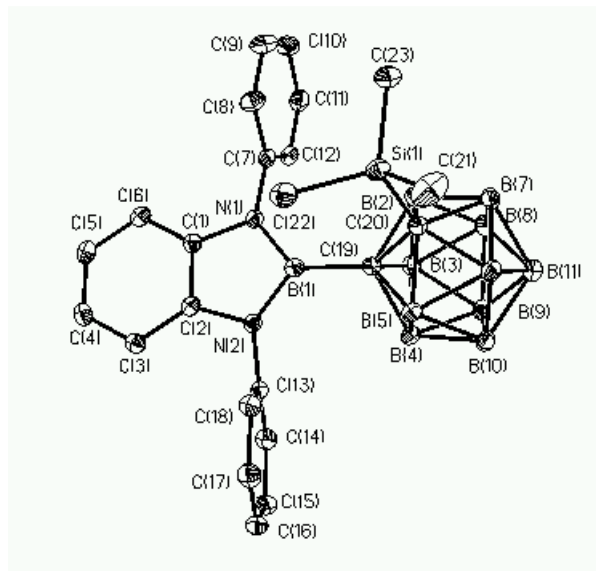


Table 1. Crystal data and structure refinement for jaka28.

Identification code	jaka28
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula	C14 H29 B11 N2
Formula weight	344.30
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 22.0316(11) Å alpha = 90 deg. b = 14.1828(7) Å beta = 107.725(2) deg. c = 13.5281(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	4026.5(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.136 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.058 mm ⁻¹
F(000)	1456
Crystal size, colour and habit	0.40 x 0.26 x 0.20 mm ³ , colourless fragment
Theta range for data collection	2.87 to 27.50 deg.
Index ranges	-28<=h<=28, -18<=k<=18, -15<=l<=17
Reflections collected / unique	256297 / 9244 [R(int) = 0.0321]
Completeness to theta = 27.50	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9888 and 0.9775
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9244 / 0 / 584
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0433, wR2 = 0.1142 [8165]
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1206
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.203 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of one i-propyl and corresponding carborane-group on two positions (61:39). Hydrogens of the non-disordered carborane-group were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for jaka28. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3705(1)	4669(1)	7707(1)	15(1)
N(2)	3689(1)	4665(1)	5992(1)	15(1)
B(1)	3754(1)	5258(1)	6873(1)	14(1)
B(2)	3120(1)	7044(1)	6664(1)	17(1)
B(3)	3558(1)	7050(1)	5766(1)	16(1)
B(4)	4383(1)	6951(1)	6461(1)	16(1)
B(5)	4462(1)	6896(1)	7805(1)	17(1)
B(6)	4169(1)	7975(1)	8158(1)	19(1)
B(7)	3346(1)	8065(1)	7455(1)	19(1)
B(8)	3265(1)	8119(1)	6116(1)	18(1)
B(9)	4050(1)	8063(1)	5991(1)	18(1)
B(10)	4611(1)	7971(1)	7257(1)	19(1)
B(11)	3917(1)	8701(1)	7037(1)	20(1)
C(1)	3567(1)	3755(1)	7309(1)	16(1)
C(2)	3563(1)	3752(1)	6269(1)	15(1)
C(3)	3430(1)	2926(1)	5688(1)	19(1)
C(4)	3314(1)	2107(1)	6161(1)	23(1)

C(5)	3312(1)	2112(1)	7186(1)	23(1)
C(6)	3431(1)	2938(1)	7766(1)	20(1)
C(7)	3811(1)	4878(1)	8813(1)	17(1)
C(8)	4306(1)	4231(1)	9543(1)	22(1)
C(9)	3184(1)	4910(1)	9072(1)	22(1)
C(10)	3762(1)	4873(1)	4966(1)	16(1)
C(11)	3126(1)	4812(1)	4102(1)	20(1)
C(12)	4284(1)	4277(1)	4742(1)	21(1)
C(13)	3820(1)	6384(1)	6880(1)	14(1)
C(14)	3693(1)	7012(1)	7838(1)	16(1)
N(3)	1385(1)	4660(1)	4062(1)	16(1)
N(4)	1389(1)	4674(1)	2356(1)	15(1)
B(12)	1278(1)	5242(1)	3158(1)	15(1)
B(13A)	231(1)	6560(2)	2758(2)	22(1)
B(15A)	1433(6)	7102(9)	2478(6)	18(1)
B(14A)	567(5)	6771(10)	1914(11)	19(1)
B(16A)	1527(1)	7122(2)	3842(2)	22(1)
B(17A)	999(2)	7983(2)	4077(2)	27(1)
B(18A)	206(1)	7641(2)	3416(2)	26(1)
B(19A)	101(2)	7631(3)	2068(2)	25(1)
B(20A)	843(8)	8007(18)	1890(19)	23(1)
B(21A)	1402(2)	8199(4)	3145(3)	28(1)
B(22A)	577(2)	8529(5)	2886(6)	26(1)
B(16B)	1713(2)	7168(4)	3624(4)	22(1)
B(15B)	1372(10)	7134(15)	2268(11)	18(1)
B(14B)	658(9)	6830(17)	1829(19)	19(1)
B(13B)	385(2)	6703(3)	3170(3)	22(1)
B(17B)	1328(2)	8110(3)	4066(3)	27(1)
B(21B)	1509(4)	8211(6)	2890(6)	28(1)
B(20B)	798(13)	7960(30)	1880(30)	23(1)
B(19B)	177(3)	7759(5)	2420(4)	25(1)
B(18B)	513(2)	7826(3)	3780(3)	26(1)
B(22B)	770(4)	8613(9)	2973(10)	26(1)
C(15)	1548(1)	3759(1)	3801(1)	15(1)
C(16)	1546(1)	3767(1)	2762(1)	16(1)
C(17)	1681(1)	2950(1)	2304(1)	21(1)
C(18)	1816(1)	2129(1)	2892(1)	25(1)
C(19)	1823(1)	2125(1)	3920(1)	25(1)
C(20)	1693(1)	2940(1)	4386(1)	20(1)
C(21A)	1430(1)	4896(3)	5140(3)	16(1)
C(22A)	2074(1)	4685(2)	5940(2)	18(1)
C(23A)	871(1)	4463(2)	5437(2)	25(1)
C(21B)	1235(2)	4827(6)	5059(6)	16(1)
C(22B)	762(2)	4148(3)	5269(3)	18(1)
C(23B)	1859(2)	4899(3)	5924(3)	25(1)
C(24)	1377(1)	4919(1)	1291(1)	17(1)
C(25)	850(1)	4401(1)	469(1)	23(1)
C(26)	2032(1)	4815(1)	1135(1)	24(1)
C(27)	1071(1)	6330(1)	3027(1)	17(1)
C(28A)	783(1)	6841(1)	3902(2)	19(1)
C(28B)	1087(2)	6991(2)	4072(3)	19(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for jaka28.

N(1)-C(1)	1.4010(13)
N(1)-B(1)	1.4342(14)
N(1)-C(7)	1.4725(12)
N(2)-C(2)	1.3998(13)
N(2)-B(1)	1.4307(14)
N(2)-C(10)	1.4739(12)
B(1)-C(13)	1.6037(15)
B(2)-C(14)	1.7015(15)
B(2)-C(13)	1.7492(15)
B(2)-B(8)	1.7660(17)
B(2)-B(3)	1.7660(16)
B(2)-B(7)	1.7789(17)
B(2)-H(2D)	1.053(13)
B(3)-C(13)	1.7222(15)
B(3)-B(8)	1.7675(17)
B(3)-B(9)	1.7701(17)
B(3)-B(4)	1.7805(16)
B(3)-H(3D)	1.086(13)
B(4)-C(13)	1.7136(15)
B(4)-B(5)	1.7738(16)
B(4)-B(9)	1.7750(17)
B(4)-B(10)	1.7818(17)
B(4)-H(4D)	1.083(13)
B(5)-C(14)	1.7149(16)
B(5)-C(13)	1.7369(15)
B(5)-B(10)	1.7690(17)
B(5)-B(6)	1.7804(17)
B(5)-H(5D)	1.078(14)
B(6)-C(14)	1.6951(15)
B(6)-B(10)	1.7762(17)
B(6)-B(11)	1.7760(18)
B(6)-B(7)	1.7785(18)
B(6)-H(6D)	1.080(14)
B(7)-C(14)	1.6865(16)

B(7)-B(8)	1.7675(17)
B(7)-B(11)	1.7756(18)
B(7)-H(7D)	1.088(14)
B(8)-B(9)	1.7899(17)
B(8)-B(11)	1.7917(18)
B(8)-H(8D)	1.089(14)
B(9)-B(11)	1.7771(17)
B(9)-B(10)	1.7854(17)
B(9)-H(9D)	1.112(13)
B(10)-B(11)	1.7936(18)
B(10)-H(10D)	1.090(14)
B(11)-H(11D)	1.089(14)
C(1)-C(6)	1.3887(14)
C(1)-C(2)	1.4040(14)
C(2)-C(3)	1.3909(14)
C(3)-C(4)	1.3890(15)
C(4)-C(5)	1.3876(16)
C(5)-C(6)	1.3891(15)
C(7)-C(9)	1.5273(15)
C(7)-C(8)	1.5317(14)
C(10)-C(12)	1.5300(14)
C(10)-C(11)	1.5305(14)
C(13)-C(14)	1.6638(14)
C(14)-H(14)	0.957(14)
N(3)-C(15)	1.4018(13)
N(3)-B(12)	1.4337(14)
N(3)-C(21A)	1.470(5)
N(3)-C(21B)	1.502(8)
N(4)-C(16)	1.4006(13)
N(4)-B(12)	1.4309(14)
N(4)-C(24)	1.4743(12)
B(12)-C(27)	1.6037(15)
B(13A)-B(14A)	1.567(10)
B(13A)-C(28A)	1.700(3)
B(13A)-B(19A)	1.760(5)
B(13A)-B(18A)	1.782(4)
B(13A)-C(27)	1.803(3)
B(13A)-H(13A)	1.1200
B(15A)-C(27)	1.659(12)
B(15A)-B(16A)	1.793(10)
B(15A)-B(21A)	1.810(14)
B(15A)-B(20A)	1.83(3)
B(15A)-B(14A)	1.886(17)
B(15A)-H(15A)	1.1200
B(14A)-B(19A)	1.648(15)
B(14A)-C(27)	1.694(15)
B(14A)-B(20A)	1.86(3)
B(16A)-C(27)	1.676(3)
B(16A)-C(28A)	1.711(3)
B(16A)-B(21A)	1.773(6)
B(16A)-B(17A)	1.780(4)
B(17A)-C(28A)	1.684(3)
B(17A)-B(18A)	1.772(4)
B(17A)-B(22A)	1.774(7)
B(17A)-B(21A)	1.776(4)
B(18A)-C(28A)	1.682(3)
B(18A)-B(19A)	1.768(4)
B(18A)-B(22A)	1.770(7)
B(19A)-B(22A)	1.800(7)
B(19A)-B(20A)	1.804(19)
B(20A)-B(22A)	1.79(3)
B(20A)-B(21A)	1.79(2)
B(21A)-B(22A)	1.805(7)
B(16B)-C(28B)	1.686(5)
B(16B)-B(15B)	1.759(16)
B(16B)-B(21B)	1.763(10)
B(16B)-B(17B)	1.780(6)
B(16B)-C(27)	1.837(5)
B(15B)-B(14B)	1.56(3)
B(15B)-B(20B)	1.69(4)
B(15B)-B(21B)	1.73(2)
B(15B)-C(27)	1.79(2)
B(14B)-B(20B)	1.64(5)
B(14B)-C(27)	1.75(2)
B(14B)-B(19B)	2.00(2)
B(14B)-B(13B)	2.08(2)
B(13B)-C(27)	1.666(4)
B(13B)-B(9)	1.703(5)
B(13B)-B(18B)	1.776(6)
B(13B)-B(19B)	1.787(9)
B(17B)-C(28B)	1.674(5)
B(17B)-B(21B)	1.760(7)
B(17B)-B(22B)	1.761(12)
B(17B)-B(18B)	1.765(7)
B(21B)-B(22B)	1.760(13)
B(21B)-B(20B)	1.77(3)
B(20B)-B(22B)	1.76(4)
B(20B)-B(19B)	1.76(3)
B(19B)-B(18B)	1.764(7)
B(19B)-B(22B)	1.772(12)
B(18B)-C(28B)	1.690(5)

B(18B)-B(22B)	1.770(12)
C(15)-C(20)	1.3870(14)
C(15)-C(16)	1.4040(14)
C(16)-C(17)	1.3885(14)
C(17)-C(18)	1.3897(15)
C(18)-C(19)	1.3859(16)
C(19)-C(20)	1.3887(16)
C(21A)-C(22A)	1.529(4)
C(21A)-C(23A)	1.537(3)
C(21B)-C(22B)	1.509(6)
C(21B)-C(23B)	1.512(7)
C(24)-C(26)	1.5286(15)
C(24)-C(25)	1.5294(15)
C(27)-C(28A)	1.668(2)
C(27)-C(28B)	1.688(4)
C(1)-N(1)-B(1)	107.22(8)
C(1)-N(1)-C(7)	121.74(8)
B(1)-N(1)-C(7)	130.92(9)
C(2)-N(2)-B(1)	107.35(8)
C(2)-N(2)-C(10)	121.62(8)
B(1)-N(2)-C(10)	130.96(9)
N(2)-B(1)-N(1)	107.50(9)
N(2)-B(1)-C(13)	125.18(9)
N(1)-B(1)-C(13)	127.19(9)
C(14)-B(2)-C(13)	57.63(6)
C(14)-B(2)-B(8)	103.74(8)
C(13)-B(2)-B(8)	105.64(8)
C(14)-B(2)-B(3)	103.70(8)
C(13)-B(2)-B(3)	58.67(6)
B(8)-B(2)-B(3)	60.06(7)
C(14)-B(2)-B(7)	57.92(6)
C(13)-B(2)-B(7)	105.38(8)
B(8)-B(2)-B(7)	59.81(7)
B(3)-B(2)-B(7)	107.42(8)
C(14)-B(2)-H(2D)	119.31(7)
C(13)-B(2)-H(2D)	119.11(7)
B(8)-B(2)-H(2D)	129.31(7)
B(3)-B(2)-H(2D)	125.71(7)
B(7)-B(2)-H(2D)	122.61(7)
C(13)-B(3)-B(2)	60.18(6)
C(13)-B(3)-B(8)	106.75(8)
B(2)-B(3)-B(8)	59.97(7)
C(13)-B(3)-B(9)	105.69(8)
B(2)-B(3)-B(9)	108.63(8)
B(8)-B(3)-B(9)	60.79(7)
C(13)-B(3)-B(4)	58.55(6)
B(2)-B(3)-B(4)	108.63(8)
B(8)-B(3)-B(4)	108.89(8)
B(9)-B(3)-B(4)	59.99(7)
C(13)-B(3)-H(3D)	119.71(7)
B(2)-B(3)-H(3D)	118.21(7)
B(8)-B(3)-H(3D)	123.51(7)
B(9)-B(3)-H(3D)	126.01(7)
B(4)-B(3)-H(3D)	121.71(7)
C(13)-B(4)-B(5)	59.71(6)
C(13)-B(4)-B(9)	105.85(8)
B(5)-B(4)-B(9)	107.86(8)
C(13)-B(4)-B(3)	59.03(6)
B(5)-B(4)-B(3)	108.07(8)
B(9)-B(4)-B(3)	59.72(7)
C(13)-B(4)-B(10)	106.28(8)
B(5)-B(4)-B(10)	59.67(7)
B(9)-B(4)-B(10)	60.26(7)
B(3)-B(4)-B(10)	108.01(8)
C(13)-B(4)-H(4D)	118.51(7)
B(5)-B(4)-H(4D)	118.41(7)
B(9)-B(4)-H(4D)	127.11(7)
B(3)-B(4)-H(4D)	121.61(7)
B(10)-B(4)-H(4D)	124.91(7)
C(14)-B(5)-C(13)	57.63(6)
C(14)-B(5)-B(10)	103.83(8)
C(13)-B(5)-B(10)	105.84(8)
C(14)-B(5)-B(4)	103.49(8)
C(13)-B(5)-B(4)	58.42(6)
B(10)-B(5)-B(4)	60.39(7)
C(14)-B(5)-B(6)	57.98(6)
C(13)-B(5)-B(6)	105.69(8)
B(10)-B(5)-B(6)	60.05(7)
B(4)-B(5)-B(6)	107.89(8)
C(14)-B(5)-H(5D)	118.21(7)
C(13)-B(5)-H(5D)	117.51(7)
B(10)-B(5)-H(5D)	130.81(7)
B(4)-B(5)-H(5D)	125.81(7)
B(6)-B(5)-H(5D)	122.91(7)
C(14)-B(6)-B(10)	104.35(8)
C(14)-B(6)-B(11)	103.93(8)
B(10)-B(6)-B(11)	60.65(7)
C(14)-B(6)-B(7)	58.03(6)
B(10)-B(6)-B(7)	108.44(8)
B(11)-B(6)-B(7)	59.94(7)

C(14)-B(6)-B(5)	59.07(6)
B(10)-B(6)-B(5)	59.65(7)
B(11)-B(6)-B(5)	108.28(8)
B(7)-B(6)-B(5)	108.21(8)
C(14)-B(6)-H(6D)	117.21(8)
B(10)-B(6)-H(6D)	126.81(8)
B(11)-B(6)-H(6D)	130.41(8)
B(7)-B(6)-H(6D)	121.01(8)
B(5)-B(6)-H(6D)	115.91(8)
C(14)-B(7)-B(8)	104.31(8)
C(14)-B(7)-B(11)	104.30(8)
B(8)-B(7)-B(11)	60.75(7)
C(14)-B(7)-B(6)	58.50(7)
B(8)-B(7)-B(6)	108.58(9)
B(11)-B(7)-B(6)	59.96(7)
C(14)-B(7)-B(2)	58.74(6)
B(8)-B(7)-B(2)	59.73(7)
B(11)-B(7)-B(2)	108.46(8)
B(6)-B(7)-B(2)	108.36(8)
C(14)-B(7)-H(7D)	116.41(7)
B(8)-B(7)-H(7D)	128.21(7)
B(11)-B(7)-H(7D)	129.81(7)
B(6)-B(7)-H(7D)	119.21(7)
B(2)-B(7)-H(7D)	117.01(7)
B(2)-B(8)-B(3)	59.97(7)
B(2)-B(8)-B(7)	60.45(7)
B(3)-B(8)-B(7)	107.86(8)
B(2)-B(8)-B(9)	107.75(8)
B(3)-B(8)-B(9)	59.68(7)
B(7)-B(8)-B(9)	107.25(8)
B(2)-B(8)-B(11)	108.32(8)
B(3)-B(8)-B(11)	107.49(8)
B(7)-B(8)-B(11)	59.85(7)
B(9)-B(8)-B(11)	59.49(7)
B(2)-B(8)-H(8D)	118.51(7)
B(3)-B(8)-H(8D)	119.91(7)
B(7)-B(8)-H(8D)	122.11(7)
B(9)-B(8)-H(8D)	123.81(7)
B(11)-B(8)-H(8D)	124.91(7)
B(3)-B(9)-B(4)	60.30(6)
B(3)-B(9)-B(11)	108.02(8)
B(4)-B(9)-B(11)	108.48(8)
B(3)-B(9)-B(10)	108.31(8)
B(4)-B(9)-B(10)	60.06(7)
B(11)-B(9)-B(10)	60.46(7)
B(3)-B(9)-B(8)	59.53(7)
B(4)-B(9)-B(8)	108.13(8)
B(11)-B(9)-B(8)	60.30(7)
B(10)-B(9)-B(8)	108.61(8)
B(3)-B(9)-H(9D)	120.41(7)
B(4)-B(9)-H(9D)	119.81(7)
B(11)-B(9)-H(9D)	123.31(7)
B(10)-B(9)-H(9D)	121.61(7)
B(8)-B(9)-H(9D)	122.51(7)
B(5)-B(10)-B(6)	60.29(7)
B(5)-B(10)-B(4)	59.94(7)
B(6)-B(10)-B(4)	107.72(8)
B(5)-B(10)-B(9)	107.61(8)
B(6)-B(10)-B(9)	107.12(9)
B(4)-B(10)-B(9)	59.68(7)
B(5)-B(10)-B(11)	108.00(8)
B(6)-B(10)-B(11)	59.67(7)
B(4)-B(10)-B(11)	107.44(8)
B(9)-B(10)-B(11)	59.54(7)
B(5)-B(10)-H(10D)	119.41(8)
B(6)-B(10)-H(10D)	121.91(7)
B(4)-B(10)-H(10D)	120.71(7)
B(9)-B(10)-H(10D)	123.71(7)
B(11)-B(10)-H(10D)	124.11(8)
B(7)-B(11)-B(6)	60.10(7)
B(7)-B(11)-B(9)	107.46(8)
B(6)-B(11)-B(9)	107.49(8)
B(7)-B(11)-B(8)	59.40(7)
B(6)-B(11)-B(8)	107.62(8)
B(9)-B(11)-B(8)	60.20(7)
B(7)-B(11)-B(10)	107.80(8)
B(6)-B(11)-B(10)	59.68(7)
B(9)-B(11)-B(10)	60.00(7)
B(8)-B(11)-B(10)	108.17(8)
B(7)-B(11)-H(11D)	120.61(7)
B(6)-B(11)-H(11D)	120.11(7)
B(9)-B(11)-H(11D)	124.01(7)
B(8)-B(11)-H(11D)	122.81(8)
B(10)-B(11)-H(11D)	121.91(8)
C(6)-C(1)-N(1)	130.64(9)
C(6)-C(1)-C(2)	120.50(9)
N(1)-C(1)-C(2)	108.84(9)
C(3)-C(2)-N(2)	130.77(9)
C(3)-C(2)-C(1)	120.29(9)
N(2)-C(2)-C(1)	108.92(9)
C(4)-C(3)-C(2)	118.78(10)

C(3)-C(4)-C(5) 120.89(10)
C(4)-C(5)-C(6) 120.78(10)
C(1)-C(6)-C(5) 118.72(10)
N(1)-C(7)-C(9) 111.34(8)
N(1)-C(7)-C(8) 113.35(9)
C(9)-C(7)-C(8) 112.70(9)
N(2)-C(10)-C(12) 112.35(8)
N(2)-C(10)-C(11) 111.75(8)
C(12)-C(10)-C(11) 112.74(9)
B(1)-C(13)-C(14) 120.09(8)
B(1)-C(13)-B(4) 122.59(8)
C(14)-C(13)-B(4) 108.42(8)
B(1)-C(13)-B(3) 122.37(8)
C(14)-C(13)-B(3) 107.29(8)
B(4)-C(13)-B(3) 62.43(6)
B(1)-C(13)-B(5) 115.24(8)
C(14)-C(13)-B(5) 60.52(6)
B(4)-C(13)-B(5) 61.87(6)
B(3)-C(13)-B(5) 112.54(8)
B(1)-C(13)-B(2) 117.28(8)
C(14)-C(13)-B(2) 59.74(6)
B(4)-C(13)-B(2) 112.58(8)
B(3)-C(13)-B(2) 61.15(6)
B(5)-C(13)-B(2) 112.29(8)
C(13)-C(14)-B(7) 113.77(8)
C(13)-C(14)-B(6) 113.14(8)
B(7)-C(14)-B(6) 63.46(7)
C(13)-C(14)-B(2) 62.62(6)
B(7)-C(14)-B(2) 63.34(7)
B(6)-C(14)-B(2) 116.25(8)
C(13)-C(14)-B(5) 61.85(6)
B(7)-C(14)-B(5) 115.90(8)
B(6)-C(14)-B(5) 62.95(7)
B(2)-C(14)-B(5) 115.86(8)
C(13)-C(14)-H(14) 117.1(8)
B(7)-C(14)-H(14) 118.5(8)
B(6)-C(14)-H(14) 119.9(8)
B(2)-C(14)-H(14) 114.8(8)
B(5)-C(14)-H(14) 117.2(8)
C(15)-N(3)-B(12) 107.34(8)
C(15)-N(3)-C(21A) 120.80(19)
B(12)-N(3)-C(21A) 131.2(2)
C(15)-N(3)-C(21B) 120.8(3)
B(12)-N(3)-C(21B) 130.7(3)
C(21A)-N(3)-C(21B) 16.3(2)
C(16)-N(4)-B(12) 107.36(8)
C(16)-N(4)-C(24) 121.94(8)
B(12)-N(4)-C(24) 130.67(9)
N(4)-B(12)-N(3) 107.53(9)
N(4)-B(12)-C(27) 124.53(9)
N(3)-B(12)-C(27) 127.94(9)
B(14A)-B(13A)-C(28A) 104.6(6)
B(14A)-B(13A)-B(19A) 59.0(6)
C(28A)-B(13A)-B(19A) 103.65(18)
B(14A)-B(13A)-B(18A) 107.1(6)
C(28A)-B(13A)-B(18A) 57.72(14)
B(19A)-B(13A)-B(18A) 59.86(14)
B(14A)-B(13A)-C(27) 59.9(5)
C(28A)-B(13A)-C(27) 56.79(11)
B(19A)-B(13A)-C(27) 104.76(19)
B(18A)-B(13A)-C(27) 103.97(16)
C(27)-B(15A)-B(16A) 58.0(3)
C(27)-B(15A)-B(21A) 104.4(7)
B(16A)-B(15A)-B(21A) 58.9(4)
C(27)-B(15A)-B(20A) 106.4(9)
B(16A)-B(15A)-B(20A) 106.3(11)
B(21A)-B(15A)-B(20A) 58.9(9)
C(27)-B(15A)-B(14A) 56.7(5)
B(16A)-B(15A)-B(14A) 101.8(7)
B(21A)-B(15A)-B(14A) 103.2(8)
B(20A)-B(15A)-B(14A) 60.0(8)
B(13A)-B(14A)-B(19A) 66.3(5)
B(13A)-B(14A)-C(27) 67.0(5)
B(19A)-B(14A)-C(27) 115.2(8)
B(13A)-B(14A)-B(20A) 115.0(12)
B(19A)-B(14A)-B(20A) 61.6(8)
C(27)-B(14A)-B(20A) 103.6(10)
B(13A)-B(14A)-B(15A) 113.4(9)
B(19A)-B(14A)-B(15A) 111.0(9)
C(27)-B(14A)-B(15A) 54.9(5)
B(20A)-B(14A)-B(15A) 58.4(8)
C(27)-B(16A)-C(28A) 58.99(12)
C(27)-B(16A)-B(21A) 105.3(2)
C(28A)-B(16A)-B(21A) 103.3(2)
C(27)-B(16A)-B(17A) 106.49(18)
C(28A)-B(16A)-B(17A) 57.64(14)
B(21A)-B(16A)-B(17A) 59.99(17)
C(27)-B(16A)-B(15A) 57.0(4)
C(28A)-B(16A)-B(15A) 103.5(4)
B(21A)-B(16A)-B(15A) 61.0(4)
B(17A)-B(16A)-B(15A) 108.5(4)

C(28A)-B(17A)-B(18A) 58.19(14)
C(28A)-B(17A)-B(22A) 104.2(3)
B(18A)-B(17A)-B(22A) 59.89(18)
C(28A)-B(17A)-B(21A) 104.3(2)
B(18A)-B(17A)-B(21A) 108.6(2)
B(22A)-B(17A)-B(21A) 61.1(3)
C(28A)-B(17A)-B(16A) 59.11(14)
B(18A)-B(17A)-B(16A) 108.64(17)
B(22A)-B(17A)-B(16A) 109.1(3)
B(21A)-B(17A)-B(16A) 59.8(2)
C(28A)-B(18A)-B(19A) 104.06(18)
C(28A)-B(18A)-B(22A) 104.5(2)
B(19A)-B(18A)-B(22A) 61.2(3)
C(28A)-B(18A)-B(17A) 58.29(14)
B(19A)-B(18A)-B(17A) 108.7(2)
B(22A)-B(18A)-B(17A) 60.1(2)
C(28A)-B(18A)-B(13A) 58.67(13)
B(19A)-B(18A)-B(13A) 59.45(17)
B(22A)-B(18A)-B(13A) 108.7(3)
B(17A)-B(18A)-B(13A) 108.13(16)
B(14A)-B(19A)-B(13A) 54.6(4)
B(14A)-B(19A)-B(18A) 104.2(5)
B(13A)-B(19A)-B(18A) 60.69(17)
B(14A)-B(19A)-B(22A) 109.4(5)
B(13A)-B(19A)-B(22A) 108.3(3)
B(18A)-B(19A)-B(22A) 59.5(3)
B(14A)-B(19A)-B(20A) 64.9(9)
B(13A)-B(19A)-B(20A) 108.5(8)
B(18A)-B(19A)-B(20A) 107.3(8)
B(22A)-B(19A)-B(20A) 59.4(8)
B(22A)-B(20A)-B(21A) 60.6(8)
B(22A)-B(20A)-B(19A) 60.2(7)
B(21A)-B(20A)-B(19A) 108.0(13)
B(22A)-B(20A)-B(15A) 108.4(13)
B(21A)-B(20A)-B(15A) 60.3(8)
B(19A)-B(20A)-B(15A) 106.8(13)
B(22A)-B(20A)-B(14A) 101.2(12)
B(21A)-B(20A)-B(14A) 105.2(13)
B(19A)-B(20A)-B(14A) 53.5(7)
B(15A)-B(20A)-B(14A) 61.5(10)
B(16A)-B(21A)-B(17A) 60.22(16)
B(16A)-B(21A)-B(20A) 108.8(8)
B(17A)-B(21A)-B(20A) 107.4(7)
B(16A)-B(21A)-B(22A) 108.1(3)
B(17A)-B(21A)-B(22A) 59.4(3)
B(20A)-B(21A)-B(22A) 59.6(8)
B(16A)-B(21A)-B(15A) 60.0(3)
B(17A)-B(21A)-B(15A) 107.9(5)
B(20A)-B(21A)-B(15A) 61.0(9)
B(22A)-B(21A)-B(15A) 108.3(5)
B(18A)-B(22A)-B(17A) 60.0(3)
B(18A)-B(22A)-B(20A) 108.0(8)
B(17A)-B(22A)-B(20A) 107.6(8)
B(18A)-B(22A)-B(19A) 59.3(2)
B(17A)-B(22A)-B(19A) 107.2(4)
B(20A)-B(22A)-B(19A) 60.4(6)
B(18A)-B(22A)-B(21A) 107.4(4)
B(17A)-B(22A)-B(21A) 59.5(2)
B(20A)-B(22A)-B(21A) 59.8(7)
B(19A)-B(22A)-B(21A) 107.4(4)
C(28B)-B(16B)-B(15B) 103.6(8)
C(28B)-B(16B)-B(21B) 103.4(4)
B(15B)-B(16B)-B(21B) 58.7(8)
C(28B)-B(16B)-B(17B) 57.7(2)
B(15B)-B(16B)-B(17B) 105.9(8)
B(21B)-B(16B)-B(17B) 59.6(3)
C(28B)-B(16B)-C(27) 57.08(18)
B(15B)-B(16B)-C(27) 59.8(7)
B(21B)-B(16B)-C(27) 105.4(4)
B(17B)-B(16B)-C(27) 104.6(3)
B(14B)-B(15B)-B(20B) 60.2(16)
B(14B)-B(15B)-B(21B) 115.9(16)
B(20B)-B(15B)-B(21B) 62.5(14)
B(14B)-B(15B)-B(16B) 117.7(14)
B(20B)-B(15B)-B(16B) 110.3(18)
B(21B)-B(15B)-B(16B) 60.8(7)
B(14B)-B(15B)-C(27) 62.4(11)
B(20B)-B(15B)-C(27) 104.4(17)
B(21B)-B(15B)-C(27) 109.0(11)
B(16B)-B(15B)-C(27) 62.3(6)
B(15B)-B(14B)-B(20B) 63.7(15)
B(15B)-B(14B)-C(27) 65.2(11)
B(20B)-B(14B)-C(27) 108.8(19)
B(15B)-B(14B)-B(19B) 105.1(16)
B(20B)-B(14B)-B(19B) 56.8(15)
C(27)-B(14B)-B(19B) 94.9(11)
B(15B)-B(14B)-B(13B) 102.5(14)
B(20B)-B(14B)-B(13B) 98.6(18)
C(27)-B(14B)-B(13B) 50.6(6)
B(19B)-B(14B)-B(13B) 51.8(6)
C(27)-B(13B)-C(28B) 60.14(19)

C(27)-B(13B)-B(18B)	108.5(3)
C(28B)-B(13B)-B(18B)	58.1(2)
C(27)-B(13B)-B(19B)	106.6(3)
C(28B)-B(13B)-B(19B)	103.0(3)
B(18B)-B(13B)-B(19B)	59.3(2)
C(27)-B(13B)-B(14B)	54.2(7)
C(28B)-B(13B)-B(14B)	99.4(7)
B(18B)-B(13B)-B(14B)	106.3(7)
B(19B)-B(13B)-B(14B)	61.7(7)
C(28B)-B(17B)-B(21B)	104.0(4)
C(28B)-B(17B)-B(22B)	104.3(4)
B(21B)-B(17B)-B(22B)	60.0(5)
C(28B)-B(17B)-B(18B)	58.8(2)
B(21B)-B(17B)-B(18B)	108.4(4)
B(22B)-B(17B)-B(18B)	60.3(4)
C(28B)-B(17B)-B(16B)	58.3(2)
B(21B)-B(17B)-B(16B)	59.7(3)
B(22B)-B(17B)-B(16B)	107.7(5)
B(18B)-B(17B)-B(16B)	108.2(3)
B(15B)-B(21B)-B(17B)	108.3(8)
B(15B)-B(21B)-B(22B)	106.8(9)
B(17B)-B(21B)-B(22B)	60.0(5)
B(15B)-B(21B)-B(16B)	60.5(6)
B(17B)-B(21B)-B(16B)	60.7(3)
B(22B)-B(21B)-B(16B)	108.5(5)
B(15B)-B(21B)-B(20B)	57.8(15)
B(17B)-B(21B)-B(20B)	106.9(12)
B(22B)-B(21B)-B(20B)	59.7(13)
B(16B)-B(21B)-B(20B)	106.4(14)
B(14B)-B(20B)-B(15B)	56.0(17)
B(14B)-B(20B)-B(22B)	120(2)
B(15B)-B(20B)-B(22B)	108(2)
B(14B)-B(20B)-B(19B)	72.2(15)
B(15B)-B(20B)-B(19B)	111(2)
B(22B)-B(20B)-B(19B)	60.5(13)
B(14B)-B(20B)-B(21B)	110(2)
B(15B)-B(20B)-B(21B)	59.7(13)
B(22B)-B(20B)-B(21B)	59.8(12)
B(19B)-B(20B)-B(21B)	109(2)
B(20B)-B(19B)-B(18B)	107.0(12)
B(20B)-B(19B)-B(22B)	59.7(13)
B(18B)-B(19B)-B(22B)	60.1(5)
B(20B)-B(19B)-B(13B)	106.1(13)
B(18B)-B(19B)-B(13B)	60.0(3)
B(22B)-B(19B)-B(13B)	107.7(5)
B(20B)-B(19B)-B(14B)	51.1(14)
B(18B)-B(19B)-B(14B)	110.3(8)
B(22B)-B(19B)-B(14B)	101.9(8)
B(13B)-B(19B)-B(14B)	66.4(6)
C(28B)-B(18B)-B(17B)	57.9(2)
C(28B)-B(18B)-B(19B)	104.6(3)
B(17B)-B(18B)-B(19B)	108.5(4)
C(28B)-B(18B)-B(22B)	103.2(4)
B(17B)-B(18B)-B(22B)	59.7(4)
B(19B)-B(18B)-B(22B)	60.2(5)
C(28B)-B(18B)-B(13B)	58.8(2)
B(17B)-B(18B)-B(13B)	108.2(3)
B(19B)-B(18B)-B(13B)	60.7(3)
B(22B)-B(18B)-B(13B)	108.3(5)
B(20B)-B(22B)-B(17B)	107.5(14)
B(20B)-B(22B)-B(21B)	60.5(10)
B(17B)-B(22B)-B(21B)	60.0(4)
B(20B)-B(22B)-B(18B)	106.8(14)
B(17B)-B(22B)-B(18B)	60.0(5)
B(21B)-B(22B)-B(18B)	108.2(7)
B(20B)-B(22B)-B(19B)	59.8(10)
B(17B)-B(22B)-B(19B)	108.3(7)
B(21B)-B(22B)-B(19B)	109.2(8)
B(18B)-B(22B)-B(19B)	59.7(4)
C(20)-C(15)-N(3)	130.68(9)
C(20)-C(15)-C(16)	120.54(9)
N(3)-C(15)-C(16)	108.78(9)
C(17)-C(16)-N(4)	130.72(9)
C(17)-C(16)-C(15)	120.31(9)
N(4)-C(16)-C(15)	108.97(9)
C(16)-C(17)-C(18)	118.73(10)
C(19)-C(18)-C(17)	120.89(10)
C(18)-C(19)-C(20)	120.75(10)
C(15)-C(20)-C(19)	118.77(10)
N(3)-C(21A)-C(22A)	115.2(2)
N(3)-C(21A)-C(23A)	110.5(2)
C(22A)-C(21A)-C(23A)	112.5(3)
N(3)-C(21B)-C(22B)	115.0(5)
N(3)-C(21B)-C(23B)	108.0(3)
C(22B)-C(21B)-C(23B)	114.5(6)
N(4)-C(24)-C(26)	112.05(9)
N(4)-C(24)-C(25)	112.39(9)
C(26)-C(24)-C(25)	113.18(9)
B(12)-C(27)-B(15A)	121.6(5)
B(12)-C(27)-B(13B)	122.11(18)
B(15A)-C(27)-B(13B)	114.8(5)

B(12)-C(27)-C(28A)	119.80(10)
B(15A)-C(27)-C(28A)	111.7(5)
B(13B)-C(27)-C(28A)	39.35(16)
B(12)-C(27)-B(16A)	118.56(13)
B(15A)-C(27)-B(16A)	65.0(4)
B(13B)-C(27)-B(16A)	95.38(18)
C(28A)-C(27)-B(16A)	61.53(12)
B(12)-C(27)-C(28B)	120.63(14)
B(15A)-C(27)-C(28B)	96.8(4)
B(13B)-C(27)-C(28B)	61.01(18)
C(28A)-C(27)-C(28B)	23.10(11)
B(16A)-C(27)-C(28B)	38.87(15)
B(12)-C(27)-B(14A)	122.8(5)
B(15A)-C(27)-B(14A)	68.4(4)
B(13B)-C(27)-B(14A)	67.3(4)
C(28A)-C(27)-B(14A)	100.5(5)
B(16A)-C(27)-B(14A)	115.8(5)
C(28B)-C(27)-B(14A)	112.3(5)
B(12)-C(27)-B(14B)	122.9(8)
B(15A)-C(27)-B(14B)	60.2(6)
B(13B)-C(27)-B(14B)	75.2(6)
C(28A)-C(27)-B(14B)	106.2(8)
B(16A)-C(27)-B(14B)	112.1(8)
C(28B)-C(27)-B(14B)	115.0(8)
B(14A)-C(27)-B(14B)	8.9(8)
B(12)-C(27)-B(15B)	122.2(7)
B(15A)-C(27)-B(15B)	8.1(8)
B(13B)-C(27)-B(15B)	111.8(7)
C(28A)-C(27)-B(15B)	114.6(7)
B(16A)-C(27)-B(15B)	72.4(6)
C(28B)-C(27)-B(15B)	102.1(7)
B(14A)-C(27)-B(15B)	60.8(6)
B(14B)-C(27)-B(15B)	52.4(8)
B(12)-C(27)-B(13A)	115.93(11)
B(15A)-C(27)-B(13A)	113.2(4)
B(13B)-C(27)-B(13A)	19.17(13)
C(28A)-C(27)-B(13A)	58.49(11)
B(16A)-C(27)-B(13A)	112.59(14)
C(28B)-C(27)-B(13A)	80.08(15)
B(14A)-C(27)-B(13A)	53.1(3)
B(14B)-C(27)-B(13A)	61.8(5)
B(15B)-C(27)-B(13A)	107.8(6)
B(12)-C(27)-B(16B)	114.71(18)
B(15A)-C(27)-B(16B)	50.0(3)
B(13B)-C(27)-B(16B)	110.3(2)
C(28A)-C(27)-B(16B)	79.32(16)
B(16A)-C(27)-B(16B)	18.19(13)
C(28B)-C(27)-B(16B)	56.96(18)
B(14A)-C(27)-B(16B)	111.1(4)
B(14B)-C(27)-B(16B)	105.0(7)
B(15B)-C(27)-B(16B)	58.0(6)
B(13A)-C(27)-B(16B)	125.29(18)
C(27)-C(28A)-B(18A)	114.93(15)
C(27)-C(28A)-B(17A)	111.47(15)
B(18A)-C(28A)-B(17A)	63.51(15)
C(27)-C(28A)-B(13A)	64.72(12)
B(18A)-C(28A)-B(13A)	63.61(15)
B(17A)-C(28A)-B(13A)	116.52(17)
C(27)-C(28A)-B(16A)	59.48(12)
B(18A)-C(28A)-B(16A)	116.50(17)
B(17A)-C(28A)-B(16A)	63.26(16)
B(13A)-C(28A)-B(16A)	116.20(16)
B(17B)-C(28B)-B(16B)	64.0(3)
B(17B)-C(28B)-C(27)	116.6(2)
B(16B)-C(28B)-C(27)	66.0(2)
B(17B)-C(28B)-B(18B)	63.3(2)
B(16B)-C(28B)-B(18B)	116.6(3)
C(27)-C(28B)-B(18B)	111.7(3)
B(17B)-C(28B)-B(13B)	116.4(3)
B(16B)-C(28B)-B(13B)	116.2(3)
C(27)-C(28B)-B(13B)	58.85(18)
B(18B)-C(28B)-B(13B)	63.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka28. 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)	14(1)	12(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
N(2)	19(1)	13(1)	13(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
B(1)	16(1)	14(1)	13(1)	0(1)	3(1)	0(1)
B(2)	16(1)	17(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
B(3)	18(1)	15(1)	14(1)	1(1)	4(1)	1(1)

B(4)	16(1)	18(1)	15(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
B(5)	17(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
B(6)	24(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	6(1)	-5(1)
B(7)	24(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
B(8)	22(1)	15(1)	18(1)	1(1)	5(1)	3(1)
B(9)	23(1)	15(1)	15(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
B(10)	21(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	-5(1)
B(11)	28(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(1)	16(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	16(1)	14(1)	15(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(3)	25(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
C(4)	30(1)	15(1)	23(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
C(5)	31(1)	15(1)	23(1)	2(1)	8(1)	-5(1)
C(6)	25(1)	18(1)	16(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
C(7)	23(1)	16(1)	10(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(8)	25(1)	21(1)	16(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(9)	28(1)	23(1)	18(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(10)	21(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(11)	24(1)	21(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(12)	23(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
C(13)	16(1)	14(1)	11(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(14)	20(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
N(3)	21(1)	15(1)	13(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(4)	19(1)	14(1)	12(1)	0(1)	6(1)	0(1)
B(12)	15(1)	16(1)	13(1)	0(1)	4(1)	0(1)
B(13A)	18(1)	24(1)	25(2)	-1(1)	10(1)	3(1)
B(15A)	18(2)	16(1)	19(4)	8(2)	4(2)	1(1)
B(14A)	14(3)	20(2)	21(2)	5(1)	1(2)	-1(2)
B(16A)	31(2)	17(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
B(17A)	47(2)	15(1)	19(1)	-2(1)	12(1)	2(1)
B(18A)	32(2)	23(1)	29(1)	3(1)	17(1)	11(1)
B(19A)	25(1)	25(1)	25(2)	-1(2)	6(2)	11(1)
B(20A)	34(2)	18(2)	18(1)	4(1)	11(2)	5(2)
B(21A)	38(2)	17(1)	27(2)	0(1)	6(1)	-6(1)
B(22A)	39(3)	20(2)	23(1)	4(1)	14(2)	10(2)
B(15B)	31(2)	17(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
B(15B)	18(2)	16(1)	19(4)	8(2)	4(2)	1(1)
B(14B)	14(3)	20(2)	21(2)	5(1)	1(2)	-1(2)
B(13B)	18(1)	24(1)	25(2)	-1(1)	10(1)	3(1)
B(17B)	47(2)	15(1)	19(1)	-2(1)	12(1)	2(1)
B(21B)	38(2)	17(1)	27(2)	0(1)	6(1)	-6(1)
B(20B)	34(2)	18(2)	18(1)	4(1)	11(2)	5(2)
B(19B)	25(1)	25(1)	25(2)	-1(2)	6(2)	11(1)
B(18B)	32(2)	23(1)	29(1)	3(1)	17(1)	11(1)
B(22B)	39(3)	20(2)	23(1)	4(1)	14(2)	10(2)
C(15)	14(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(16)	15(1)	15(1)	15(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(17)	26(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(18)	33(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	6(1)
C(19)	32(1)	18(1)	24(1)	5(1)	8(1)	6(1)
C(20)	23(1)	20(1)	17(1)	3(1)	7(1)	2(1)
C(21A)	18(2)	19(1)	14(1)	1(1)	9(2)	0(2)
C(22A)	16(1)	26(1)	14(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(23A)	23(1)	31(1)	20(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(21B)	18(2)	19(1)	14(1)	1(1)	9(2)	0(2)
C(22B)	16(1)	26(1)	14(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(23B)	23(1)	31(1)	20(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(24)	25(1)	17(1)	12(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(25)	25(1)	26(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(26)	28(1)	28(1)	21(1)	-5(1)	14(1)	-6(1)
C(27)	23(1)	17(1)	13(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C(28A)	27(1)	17(1)	18(1)	1(1)	14(1)	4(1)
C(28B)	27(1)	17(1)	18(1)	1(1)	14(1)	4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for jaka28.

	x	y	z	U(eq)
H(2D)	2686(6)	6690(9)	6570(10)	21(3)
H(3D)	3351(6)	6704(9)	5023(10)	22(3)
H(4D)	4702(6)	6530(9)	6171(10)	21(3)
H(5D)	4778(6)	6435(10)	8362(10)	25(3)
H(6D)	4344(7)	8161(10)	8969(11)	28(4)
H(7D)	3014(6)	8313(10)	7852(10)	25(3)
H(8D)	2866(7)	8475(10)	5564(10)	26(3)
H(9D)	4176(6)	8406(9)	5340(10)	23(3)
H(10D)	5096(7)	8241(10)	7458(11)	28(4)
H(11D)	3951(7)	9465(10)	7113(11)	28(4)
H(3)	3419	2922	4981	23
H(4)	3235	1534	5779	27
H(5)	3227	1545	7494	27
H(6)	3419	2943	8462	24
H(7)	3992	5529	8931	20
H(8A)	4116	3611	9570	33
H(8B)	4444	4507	10240	33

H(8C)	4674	4163	9285	33
H(9A)	2905	5390	8644	33
H(9B)	3268	5067	9807	33
H(9C)	2975	4293	8932	33
H(10)	3905	5544	4990	19
H(11A)	2955	4171	4073	30
H(11B)	3191	4967	3435	30
H(11C)	2823	5260	4243	30
H(12A)	4670	4302	5339	32
H(12B)	4377	4524	4127	32
H(12C)	4139	3622	4616	32
H(14)	3579(6)	6672(10)	8366(10)	23(3)
H(13A)	-140	5998	2652	26
H(15A)	1822	6913	2140	21
H(14A)	382	6332	1198	23
H(16A)	1987	6940	4444	26
H(17A)	1121	8371	4833	32
H(18A)	-195	7804	3739	32
H(19A)	-361	7808	1469	30
H(20A)	873	8406	1192	27
H(21A)	1790	8738	3271	34
H(22A)	421	9284	2843	32
H(16B)	2216	6949	4028	26
H(15B)	1685	6912	1795	21
H(14B)	499	6438	1075	23
H(13B)	16	6206	3280	26
H(17B)	1580	8532	4772	32
H(21B)	1884	8711	2804	34
H(20B)	667	8326	1108	27
H(19B)	-337	7933	2045	30
H(18B)	228	8059	4294	32
H(22B)	655	9384	2933	32
H(17)	1682	2951	1602	25
H(18)	1905	1564	2586	30
H(19)	1918	1557	4310	29
H(20)	1703	2937	5093	24
H(21C)	1373	5595	5155	19
H(22C)	2142	4002	5992	27
H(22D)	2078	4935	6617	27
H(22E)	2414	4983	5723	27
H(23A)	469	4621	4906	37
H(23B)	865	4715	6108	37
H(23C)	920	3776	5485	37
H(21D)	1034	5465	4997	19
H(22F)	951	3517	5393	27
H(22G)	377	4130	4668	27
H(22H)	650	4356	5882	27
H(23D)	2074	4286	6022	37
H(23E)	1775	5085	6568	37
H(23F)	2131	5372	5742	37
H(24)	1268	5605	1202	21
H(25A)	956	3729	477	34
H(25B)	810	4665	-217	34
H(25C)	445	4476	622	34
H(26A)	2346	5184	1662	36
H(26B)	2014	5045	443	36
H(26C)	2158	4150	1198	36
H(28A)	751	6430	4591	23
H(28B)	1208	6645	4852	23

