

**Fluoreszierende Benzodiazaborole  
mit phosphororganischen  
Akzeptorfunktionen  
Synthese und optische Eigenschaften**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Henry Alexander Herbert Kutzt

aus Hilden

Bielefeld 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. B. Hoge

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2008 bis September 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. Außerdem darf ich mich für die Teilnahme an vielen Tagungen und die dazu nötige finanzielle Unterstützung bedanken.

Herrn **Prof. Dr. Berthold Hoge** danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und für die gute Nachbarschaft zu dem von ihm geleiteten Arbeitskreis.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe AC II, Daniel Eickhoff, Jan Förster, Tobias Fröbel, Johannes Halama, Kenny Hanke, Sandra Henze, Jens Krümberg, Jan Kahlert, 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.

Dabei ist ein besonderer Dank an Jan Kahlert, Daniel Eickhoff und Kenny Hanke angebracht, die mich durch mein gesamtes Studium begleitet und unterstützt haben.

Bei Lena Böhling, Dr. Stefanie Schwedler und Dr. Andreas Brockhinke aus der Arbeitsgruppe PC I möchte ich mich für eine großartige Kooperation, die Durchführung zahlreicher photophysikalischer Messungen und das Beantworten zahlloser Fragen bedanken.

Den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Nachbar-Arbeitskreises AC II, Nadine Allefeld, Sonja Hettel, Julia Bader, Johannes Klösener, Boris Kurscheid, Simon Steinhauer, Stefanie Pelzer und Sven Solyntjes danke ich für die vielen

gemeinsamen Unternehmungen. Bei Nadine Allefeld und Sonja Hettel darf ich mich für die Hilfe bei einigen Experimenten bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Frieder Jäkle (Rutgers University, Newark) bedanke ich mich herzlich für seine Einladung zu meinem siebenwöchigen Forschungsaufenthalt in Newark, sowie für seine großzügige finanzielle Beteiligung. Ihm und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe möchte ich außerdem für die freundliche Aufnahme und Unterstützung danken.

Desweiteren danke ich Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler 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.

Den Festangestellten sowie den Aushilfskräften des Chemikalienlagers, mit denen ich die Freude hatte zusammen zu arbeiten, möchte ich für meine schöne Zeit als Studentische Hilfskraft danken, welche ich im Chemikalienlager verbringen durfte.

Meine Freunde, die zu viele sind um sie namentlich zu nennen und die mich in meinem Leben begleiten, möchte ich für die Zeit die ich mit ihnen verbringen kann, danken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich an meine Eltern Bernhard und Dagmar, meine Schwester Caroline und meine „Kleine“ Katrin richten. Denn ohne ihre fortlaufende Unterstützung und beständigen Rückhalt wäre mein Studium nicht möglich gewesen.

Den drei Familien;  
Der großen der Freunde,  
der kleinen der Verwandten und  
der kleinsten, meiner Liebsten.

"Das Leben ist zu kostbar, um es dem Schicksal zu überlassen."

Walter Moers, *Die 13½ Leben des Käpt'n Blaubär*, Goldmann Verlag, München 2001.

## SHORT ABSTRACT

A series of 1,4-phenylenes X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-BDB featuring one 1,3,2-benzodiazaborolyl (BDB) and a phosphorus-based end group [X= PPh<sub>2</sub> (**HK1** & **HK2**), P(O)Ph<sub>2</sub> (**HK1=O**), P(S)Ph<sub>2</sub> (**HK1=S**), P(Se)Ph<sub>2</sub> (**HK1=Se**), P(AuCl)Ph<sub>2</sub> (**HK1-AuCl**) and P(Me)Ph<sub>2</sub> (**HK1-Me**)] as well as 2-(2')thienyl-1,3,2-benzodiazaboroles with a second end group X [X= PPh<sub>2</sub> (**HK3** & **HK4**), P(S)Ph<sub>2</sub> (**HK3=S**), P(Se)Ph<sub>2</sub> (**HK3=Se**) and P(Me)Ph<sub>2</sub> (**HK3-Me**)] in the 5' position are presented. Their syntheses, analytical and molecular structures as well as their optical properties are discussed. The experimental data are accompanied by theoretical TD-DFT computations (B3LYB/G-311G(d,p)) to further increase the understanding of the optical properties of this series of compounds. The phosphanes **HK1**, **HK2**, **HK3** and **HK4** show no significant luminescence but are converted via photo-oxidation into their corresponding oxides.

The derivatives **HK1=O**, **HK1=S**, **HK1-AuCl**, **HK1-Me**, **HK3=S** and **HK3-Me** show intense blue luminescence in cyclohexane, toluene, chloroform, tetrahydrofuran and dichloromethane solutions with a pronounced solvatochromism. Thereby, the Stokes shifts are varying between 8950- and 10440 cm<sup>-1</sup> in dichloromethane solution and mirror the nature of the phosphorus based end group. The phosphonium compounds **HK1-Me** and **HK3-Me** show the largest Stokes shift in this series. Quantum yields up to 0.70 are observed for these compounds, whereby the quantum yields of the selenium derivatives (**HK1=Se**, **HK3=Se**), however, are quite small (<0.1).

A second series of compounds represented by different phosphonium salts of the type aryl-CH<sub>2</sub>-P(Ph<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-BDB including the 1,3,2-benzodiazaborolyl-unit (BDB) and different aryl-groups [aryl= anthracen (**HK1-Anthra**), phenyl (**HK1-Benzyl**), PhF<sub>5</sub> (**HK1-FBenzyl**)] as well as one thienyl-analogue of the anthracen compound (**HK3-Anthra**) is presented. Unfortunately these compounds proved to be quite unstable towards UV-irradiation.

To avoid the potentially reactive CH<sub>2</sub>-bridge between the phosphorus atom and the aryl system a triphenyl-phosphonium compound of the type Ph<sub>3</sub>P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-BDB (**HK1-Phenyl**) was synthesized and proved to be photochemically more stable.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

	Abb.	Abbildung
	AES	Anregungs-Emissions-Spektroskopie
	Å	Ångström
	av.	durchschnittlich (average)
35	ber.	berechnet
	Bu	Butyl
	br	breites Signal (NMR-Spektroskopie)
	CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
	COSY	Correlation Spectroscopy
40	CT	Ladungstransfer (Charge Transfer)
	Cy	Cyclohexyl
	d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
	dd	Dublett von Dublett (NMR-Spektroskopie)
	DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
45	DFT	Density Functional Theory
	$\Delta$	Differenz
	$\delta$	Chemische Verschiebung
	$\Delta T$	Zufuhr thermischer Energie
	EI	Elektronenstoßionisation
50	Et	Ethyl
	exp.	experimentell
	$f$	Oszillatorstärke
	Fc	Ferrocenyl
	fl.	flüssig
55	gef.	gefunden

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

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)
60	
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
65	
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\max, \text{Abs}}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\max, \text{Em}}$	Emissionsmaximum
M	mol/L
70	
$M^+$	Molekülion (Massenspektrometrie)
<i>m</i>	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
75	
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zu Ladung
$\mu_A$	Dipolmoment im angeregten Zustand
$\mu_G$	Dipolmoment des Grundzustands
80	
<i>n</i>	normal



ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

	NMR	Nuclear magnetic resonance
	Nuc	Nucleophil
	<i>o</i>	<i>ortho</i>
	OLED	Organic Light Emitting Diode
85	<i>p</i>	<i>para</i>
	Ph	Phenyl
	ppm	parts per million
	q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
	R	Rest
90	S <sub>0</sub>	Singulettgrundzustand
	S <sub>1</sub>	Erster angeregter Singulettzustand
	S <sub>2</sub>	Zweiter angeregter Singulettzustand
	s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
	T <sub>1</sub>	Erster angeregter Triplettzustand
95	t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
	TCSPC	Time-Correlated Single Photon Counting
	TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
	<i>tert</i>	tertiär
100	THF	Tetrahydrofuran
	TMS	Tetramethylsilan
	Φ <sub>F</sub>	Fluoreszenz-Quantenausbeute
	UV	Ultraviolett
	vgl.	vergleiche
105	Vis	sichtbar (visible)

	1. EINLEITUNG .....	1
	<b>1.1 Motivation</b> .....	1
	2. THEORETISCHER HINTERGRUND.....	3
110	<b>2.1 Lumineszenzeigenschaften von Molekülen</b> .....	3
	<b>2.2 Das Element Bor und dessen Eigenschaften</b> .....	6
	<b>2.3 Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolen</b> .....	8
	2.3.1 1,3,2-Diazaborole .....	8
	2.3.2 1,3,2 Benzodiazaborole .....	11
115	2.3.3 Lumineszenzeigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen.....	14
	<b>2.4 Donor-Akzeptor-Verbindungen</b> .....	16
	2.4.1 Bor und Phosphor in Donor-Akzeptor-Verbindungen .....	17
	2.4.2 1,3,2-Benzodiazaborole in Donor-Akzeptor-Verbindungen.....	21
	3. AUFGABENSTELLUNG .....	23
120	4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	24
	<b>4.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften von 2-Phosphanylaryl</b> <b>1,3,2-Benzodiazaborolen</b> .....	24
	4.1.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften der phenylverbrückten Phosphane <b>HK1</b> und <b>HK2</b> .....	24
125	4.1.2 Synthese und strukturelle Eigenschaften der thienylverbrückten Phosphane <b>HK3</b> und <b>HK4</b> .....	27
	4.1.3 Darstellung und Eigenschaften der Phosphanoxids <b>HK1=O</b> .....	30
	4.1.4 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoransulfide <b>HK1=S</b> und <b>HK3=S</b>	33
	4.1.5 Darstellung und Eigenschaften der Phosphanselenide <b>HK1=Se</b> und <b>HK3=Se</b> .....	36
130	4.1.6 Darstellung und Eigenschaften des Gold(I)-Komplexes <b>HK1-AuCl</b> .....	39

	4.1.7 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindungen <b>HK1-Me</b> und <b>HK3-Me</b> .....	42
135	4.1.8 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumbromide <b>HK1-Anthra</b> und <b>HK3-Anthra</b> .....	46
	4.1.9 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung <b>HK1-<sup>F</sup>Benzyl</b> .....	49
	4.1.10 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung <b>HK1-Benzyl</b> ... ..	50
	4.1.11 Darstellung und Eigenschaften der Bisphosphoniumsalzes <b>HK1-ortho</b> .....	52
140	4.1.12 Darstellung und Eigenschaften der Bisphosphoniumsalzes <b>HK1-para</b> .....	53
	4.1.13 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung <b>HK1-Phenyl</b> .....	54
	<b>4.2 Diskussion der optischen Eigenschaften unter Einbezug der Ergebnisse theoretischer Rechnungen</b> .....	56
145	4.2.1 Optische Eigenschaften der Gruppe <b>I</b> .....	58
	4.2.2 Untersuchungen zur photoinduzierten Oxidation von <b>HK1</b> und <b>HK3</b> .....	60
	4.2.3 Optische Eigenschaften der Gruppe <b>II</b> .....	63
	4.2.4 <b>HK1=O</b> .....	63
150	4.2.5 Einfluss von Alkalimetalkationen auf die optischen Eigenschaften von <b>HK1=O</b> .....	66
	4.2.6 <b>HK1=S</b> und <b>HK3=S</b> .....	68
	4.2.7 <b>HK1=Se</b> und <b>HK3=Se</b> .....	71
	4.2.8 <b>HK1-AuCl</b> .....	76
	4.2.9 <b>HK1-Me</b> und <b>HK3-Me</b> .....	79
155	4.2.10 Optische Eigenschaften der Gruppe <b>III</b> .....	83
	4.2.11 UV/Vis- und NMR-Untersuchungen zur photochemischen Zersetzung von <b>HK1-Anthra</b> und <b>HK1-<sup>F</sup>Benzyl</b> .....	84

	4.2.12 <b>HK1-Anthra</b> und <b>HK3-Anthra</b> .....	89
	4.2.13 Schaltversuche mit Lewis-Basen .....	92
160	4.2.14 Optische Eigenschaften der Verbindungen <b>HK1-Benzyl</b> und <b>HK1-FBenzyl</b> .....	97
	4.2.15 Schaltversuche mit Lewis-Basen .....	98
	4.2.16 Optische Eigenschaften der Verbindung <b>HK1-para</b> .....	100
	4.2.17 Schaltversuche mit Lewis-Basen .....	100
165	4.2.18 UV/Vis- und NMR-Untersuchungen zur Zersetzung von <b>HK1-Phenyl</b> unter UV-Licht.....	102
	<b>4.3        Synthese        und        optische        Eigenschaften        von</b>	
	<b>1,3,2-benzodiazaborolfunktionalisierter Polystyrolen</b> .....	106
	4.3.1 Optische Eigenschaften der Polymere in Lösung sowie im Festkörper.....	109
	<b>5. EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	113
170	<b>5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden</b> .....	113
	<b>5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik</b> .....	113
	5.2.1 Kernresonanzspektren.....	113
	5.2.2 UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie .....	114
	5.2.3 Massenspektroskopie.....	115
175	5.2.4 Elementaranalysen .....	115
	5.2.5 Röntgenstrukturanalysen.....	115
	5.2.6 DFT- und TD-DFT-Rechnungen.....	116
	5.2.7 Polymerspezifische Analytik.....	116
	<b>5.3 Synthese der Ausgangsverbindungen</b> .....	117
180	5.3.1 Synthese von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>XI</b> ).....	117
	5.3.2 Synthese von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol ( <b>XIa</b> ) .....	117
	5.3.3 Synthese von 4-Bromphenyl-diphenylphosphan ( <b>1</b> ) .....	117

	5.3.4 Synthese von 5-Brom-2diphenylphosphanylthiophen (2) .....	117
	5.3.5 Synthese von Tetrahydrothiophen-Gold(I) Chlorid (3).....	117
185	5.3.6 Synthese von 9-(Brommethyl)-anthracen (4).....	117
	<b>5.4 Versuchsbeschreibungen</b> .....	<b>118</b>
	5.4.1 Synthese von	
	4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol	
	(HK1).....	118
190	Darstellung via Grignard-Reaktion: .....	118
	Darstellung via <i>tert</i> -Butyllithium:.....	119
	5.4.2 Synthese von	
	4-(Diphenyl-oxo-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol	
	(HK1=O).....	121
195	5.4.3 Synthese von	
	4-(Diphenyl-thio-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-	
	benzol (HK1=S) .....	123
	5.4.4 Synthese von	
	4-(Diphenyl-seleno-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-	
200	benzol (HK1=Se) .....	125
	5.4.5 Synthese von	
	[κ-P{4-diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-	
	benzol}-gold(I) chlorid] (HK1-AuCl) .....	127
	5.4.6 Synthese von	
205	[4-(Methyldiphenylphosphonio)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-	
	benzol]-monomethylsulfat (HK1-Me) .....	129

	5.4.7 Synthese von	
210	(4-1',3'-Diethyl-1',3',2'-benzodiazaborolylphenyl)triphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-Phenyl</b> ).....	131
	5.4.8 Synthese von	
	4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-phenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol ( <b>HK2</b> ).....	133
215	5.4.9 Synthese von	
	5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3' diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen ( <b>HK3</b> ).....	135
	5.4.10 Synthese von	
220	5-(Diphenyl-thiophosphanyl)-2-(1',3',diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)- thiophen ( <b>HK3=S</b> ).....	137
	5.4.11 Synthese von	
	5-(Diphenyl-selenophosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)- thiophen ( <b>HK3=Se</b> ).....	139
	5.4.12 Synthese von	
225	[5-(Methyldiphenylphosphonio)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)- thiophen]- monomethylsulfat ( <b>HK3-Me</b> ).....	141
	5.4.13 Synthese von	
	5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3' diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen ( <b>HK4</b> )	
230	5.4.14 Synthese von	
	Benzyl(4-1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol- 2'yl)phenyl)diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-Benzyl</b> ).....	145
	5.4.15 Synthese von	
235	(1,2-Phenylenbis(methylen))bis((4'-(1'',3'' diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborol- 2''yl)phenyl) diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-ortho</b> ).....	147

	5.4.16 Synthese von	
	(1,4-Phenylenbis(methylen))bis((4'-1'',3''-diethyl-benzodiazaborol-2''yl)-phenyl)-	
	diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-para</b> ) .....	149
	5.4.17 Synthese von	
240	(4-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'y)-phenyl)((perfluorophenyl)methyl)-	
	diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-<sup>F</sup>Benzyl</b> ) .....	151
	5.4.18 Synthese von	
	(Anthracen-9-ylmethyl)(4'-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborol-2''ylphenyl)-	
	diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK1-Anthra</b> ).....	153
245	5.4.19 Synthese von (Anthracen-9-ylmethyl)5'-(1'',3''-diethyl-1'',2'',3''-	
	benzodiazaborol-2''yl)thiophen-2'-yl)diphenylphosphoniumbromid ( <b>HK3-Anthra</b> )	
	.....	155
	5.4.20 Synthese Poly[4-(1',3'-diphenyl-1'2'3'-benzodiazaboroly)styrol] ( <b>HKPoly2</b> )	
	.....	157
250	<b>6. ZUSAMMENFASSUNG &amp; AUSBLICK</b> .....	159
	<b>6.1 Zusammenfassung</b> .....	159
	<b>6.2 Ausblick</b> .....	165
	<b>7. ANHANG</b> .....	168
	<b>7.1 Literaturverzeichnis</b> .....	168
255	<b>7.2 Kristallographische Daten</b> .....	173

# 1. EINLEITUNG

## 1.1 Motivation

Der Chemiker wird durch die Anforderungen an die Eigenschaften neuer Materialien für ihren industriellen Einsatz vor immer neue Herausforderungen gestellt. Dabei wird von Seiten der chemischen Industrie unermüdlich an bereits etablierten Materialien geforscht, um deren Eignung für ihr jeweiliges Anwendungsgebiet weiter zu optimieren.

Es darf nicht die alleinige Aufgabe der Wissenschaft sein, den Bemühungen industrieller Forschung hilfreich zur Seite zu stehen, sondern es ist grundsätzlich ihre Aufgabe Stoffe zu untersuchen, die bis heute abseits des kommerziellen Interesses stehen. Dabei sollte das generelle Verständnis von einzelnen Substanzklassen und die Einflussnahme auf deren Eigenschaften im Vordergrund stehen und nicht ausschließlich deren Eignung für kommerzielle Anwendungen.

Ein Gebiet, welchem seit vielem Jahren großes kommerzielles wie auch wissenschaftliches Interesse entgegengebracht wird, ist das von elektrooptischen Bauteilen. Jüngere Arbeiten verfolgen das Ziel, die bisher verwendeten anorganischen Halbleiter durch geeignete organische Verbindungen zu ersetzen. Diese sind, eine etablierte Synthese vorausgesetzt, im Regelfall kosteneffizienter zugänglich. So wurden in den letzten Jahren organische Leuchtdioden (OLEDs) sowie organische Photovoltaikmodule (OPVC) vorgestellt. Auch sind Bauteile auf Basis organischer Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften weiter in den Fokus des wissenschaftlichen Interesse gerückt.<sup>[1]</sup>

In allen genannten elektrooptischen Bauteilen sind Schichten verschiedener Materialien kombiniert, wobei an jedes Material spezielle Anforderungen gestellt werden. Ein Forschungsschwerpunkt liegt auf organischen konjugierten  $\pi$ -Systemen, welche mit elektronen-spendenden sowie elektronen-ziehenden Gruppen versehen sind. Solche Materialien werden auch als Donor-Akzeptor-Verbindungen bezeichnet.

In dieser Arbeit werden die Synthese und die optischen Eigenschaften von neuartigen Donor-Akzeptor-Verbindungen vorgestellt. In diesen ist die



285 1,3,2-Benzodiazaborol-Einheit als Donorfunktion verschiedenen Arylphosphan-,  
Phosphinochalcogenid- und Phosphonium-Einheiten als Akzeptor-funktionen  
gegenübergestellt. Die verschiedenen 1,3,2-Benzodiazaborole zeichnen sich durch die  
Anwesenheit eines dreifach koordinierten Boratoms aus. Das ist ungewöhnlich, denn  
Verbindungen, welche dreifachkoordinierte Boratome enthalten, wirken durch die  
290 elektronischen Eigenschaften des Boratoms fast ausschließlich als  
Elektronenakzeptoren.

Freilich steht die Verbindungsklasse der 1,3,2-Benzodiazaborole noch fern jeglicher  
kommerziellen Nutzung. Jedoch findet sie bereits in einigen Patenten Erwähnung,  
was verdeutlicht welches Potential diesen Materialien in Zukunft von Seiten der  
295 industriellen Forschung eingeräumt wird.<sup>[2]</sup>

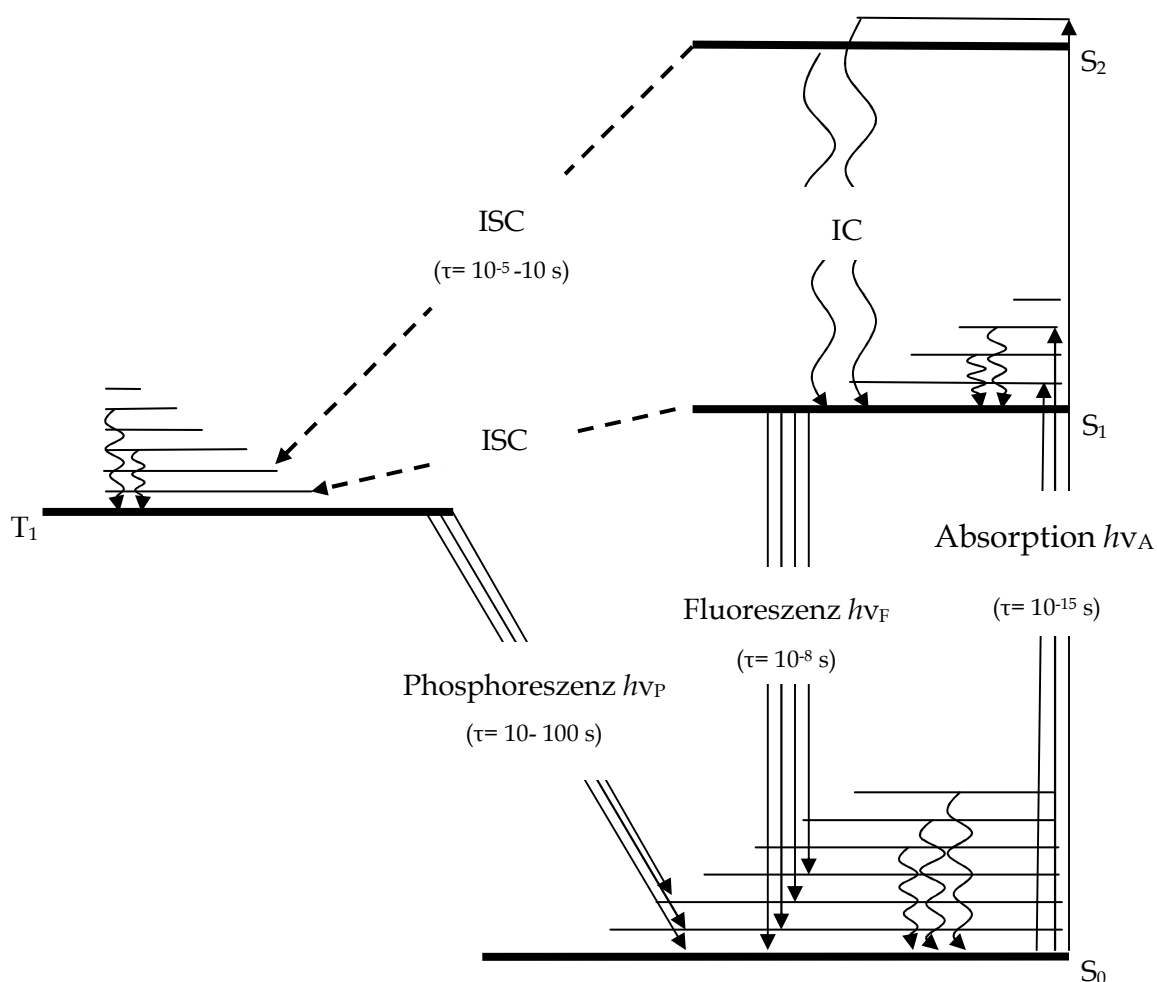


## 2. THEORETISCHER HINTERGRUND

### 2.1 Lumineszenzeigenschaften von Molekülen

300 Wird beim Übergang eines Moleküls von einem angeregten in einen Zustand niedrigerer Energie elektromagnetische Strahlung emittiert, spricht man von Lumineszenz. Vollzieht sich der Übergang schneller als die Bewegung der Kerne, so wird dieser Übergang als vertikaler Übergang bezeichnet und folgt dem Franck-Condon-Prinzip. Die Prozesse, die innerhalb eines Moleküls zwischen der Absorption und der Emission elektromagnetischer Strahlung ablaufen, können gut in einem Jablonski-Diagramm zusammengefasst werden (Abb. 1).

305



2.1 Abb. 1: Modifiziertes Jablonski-Diagramm.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bei der Abbildung bleiben Lösungsmiteleinflüsse und Quenchingprozesse unberücksichtigt.

Nach der Absorption eines Photons werden verschiedene Vibrationszustände eines angeregten Zustands  $S_n$  (gezeigt  $S_1$  und  $S_2$ ) teilweise populiert. Dabei findet der Übergang  $S_0 \rightarrow S_n$  aus dem Vibrationsgrundzustand statt, da bei Raumtemperatur weitere Vibrationszustände nur unzureichend besetzt sind.

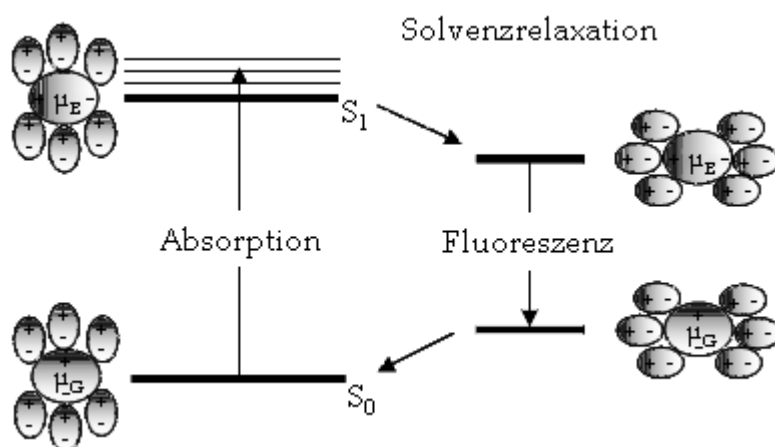
Die Transmission in die verschiedenen angeregten Zustände ( $S_0 \rightarrow S_n$ ) benötigt  $10^{-15}$  Sekunden. Das System erreicht durch Relaxationsprozesse (Internal Conversion (IC), strahlungslose Relaxation) innerhalb  $10^{-12}$  Sekunden den Vibrationsgrundzustand des Zustandes  $S_1$  ( $S_{n+1} \rightarrow S_1$ ). Aus  $S_1$  findet dann der Übergang in die verschiedenen Vibrationszustände des Grundzustandes  $S_0$  statt ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), was die Bandenstruktur des Emissionsspektrums zur Folge hat.

Eine Emission kann aus zwei verschiedenen angeregten Zuständen erfolgen. Es wird zwischen der spinerlaubten Fluoreszenz ( $S_{n+1} \rightarrow S_n$ ;  $\Delta S=0$ ) und der spinverbotenen Phosphoreszenz ( $T_n \rightarrow S_n$ ;  $\Delta S \neq 0$ ) unterschieden. Der Phosphoreszenz muss zudem ein Intersystem Crossing (ISC) vorangegangen sein. Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs korreliert mit der Stärke der Spin-Bahnkopplung des Systems; diese ist in Verbindungen, welche besonders schwere Atome enthalten, stärker ausgeprägt. Auf diesen Umstand wird der sogenannte Schwer-Atom-Effekt zurückgeführt.<sup>[3]</sup> Dabei geht der spinverbotene Übergang langsamer vonstatten, was zu signifikant längeren Lebenszeiten der Phosphoreszenz führt.

Da Energie aufgrund strahlungsloser Desaktivierungs- und Relaxationsprozesse abgegeben wird, ist die Wellenlänge des Emissionslichtes energieärmer als die Wellenlänge der Absorption. Diese Rotverschiebung wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Kommt im Falle der Photolumineszenz von Molekülen, die Lumineszenz durch einen HOMO-LUMO-Übergang zustande, so kann das HOMO als Grundzustand ( $S_0$ ) und das LUMO als erster angeregter Zustand ( $S_1$ ) angenommen werden.

Sind HOMO und LUMO auf räumlich getrennten Bereichen des Moleküls lokalisiert und tritt bezüglich eines Dipolmoments im Grundzustand ( $\mu_G$ ) eine große Änderung dieses Dipolmomentes im angeregtem Zustand ( $\mu_E$ ) ein, wird von einem intermolekularen „Charge Transfer“ gesprochen. Über die Änderung des

Dipolmoments während des Übergangs kann die Stokes-Verschiebung Aufschluss geben (**Abb. 2**).



2.1 **Abb. 2:** Einfluss der Solvenzrelaxation auf die Lumineszenz.

340 Beim Übergang von  $S_0$  zu  $S_1$  können die umgebenen Lösungsmittelmoleküle nicht augenblicklich auf das geänderte Dipolmoment des nun angeregten Moleküls reagieren (Frank-Condon-Prinzip). Erst nach der Umordnung der Lösungsmittelmoleküle bzw. deren Dipole kommt es zur energetischen Absenkung des Zustands  $S_0$ , der sogenannten Solvenzrelaxation. Beim Übergang von  $S_1$  nach  $S_0$

345 können sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle wiederum nicht schnell genug umorientieren, was zu einer energetischen Anhebung des Grundzustandes  $S_0$  führt. Ist das Dipolmoment des angeregten Zustands größer als das des Grundzustandes, ist der stabilisierende Betrag der Solvenzrelaxation in polareren Lösungsmitteln weit stärker ausgeprägt, da polare Lösungsmittel den stärker polaren Zustand  $S_1$  besser stabilisieren können als unpolare Lösungsmittel. So kann eine große Stokes-

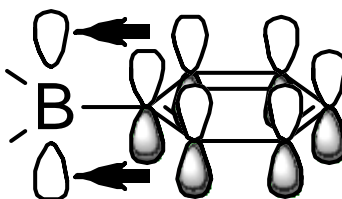
350 Verschiebung auf einen Charge-Transfer-Übergang hindeuten.

Die Stokes-Verschiebung kann jedoch durch weitere Faktoren beeinflusst werden:

- Die Geschwindigkeit der Lösungsmittelrelaxation,
- Konformationsänderungen (z. B. Rotationen),
- 355 • Lösungsmittelpolarität und -viskosität,
- Protonentransfer (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen),
- Anregung in höhere elektronische Singuletzustände,
- Intermolekulare Wechselwirkungen (Excimer- und Exiplexbildung).

## 2.2 Das Element Bor und dessen Eigenschaften

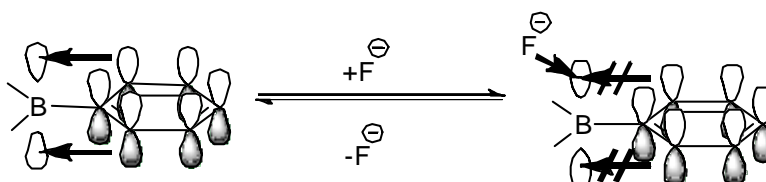
360 Das Element Bor wurde im Jahre 1809 von den französischen Wissenschaftlern L. J. GAY-LUSSAC und L. J. THENARD erstmals durch die Reduktion von Borsäureanhydrid mit Kalium in Reinform dargestellt.<sup>[4]</sup> Durch seine Elektronenkonfiguration und dem damit vorgegebenen unbesetzten  $p_z$ -Orbital, zeichnet sich dreifach koordiniertes Bor durch ein beständiges Elektronendefizit  
365 bzw. eine beständige Lewis-Acidität aus.



2.2 Abb. 1: Schematische Darstellung der p- $\pi$ -Konjugation.

Durch Integration eines Lewis-aciden dreifachkoordinierten Boratoms in konjugierte organische  $\pi$ -Systeme können die elektronischen Eigenschaften dieser  $\pi$ -Systeme beeinflusst werden. Das Boratom kann durch sein leeres  $p_z$ -Orbital eine Konjugation zum  $\pi$ -System eingehen, an welchem es substituiert ist. Somit wirkt das Boratom als Akzeptor durch die Verschiebung von Elektronendichte aus dem besetzten  $\pi$ -Orbital in besagtes  $p_z$ -Orbital (Abb. 1).  
370

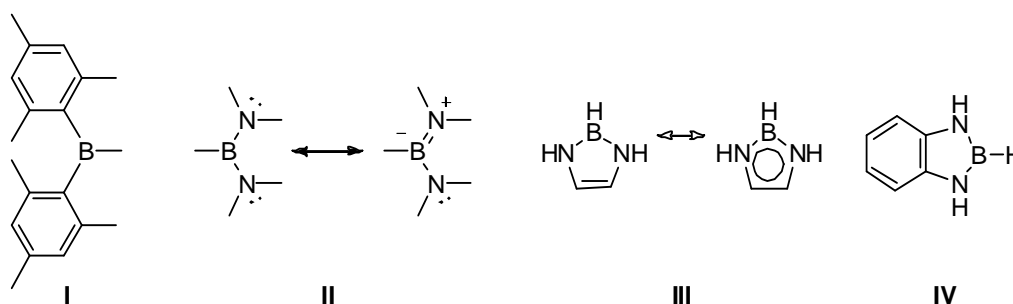
Eine weitere Eigenschaft vieler Organo-Borverbindungen ist ihre Adduktbildung mit Lewis-Basen. Diese führt zur Besetzung des freien  $p_z$ -Orbitals und so zur Unterbrechung der Konjugation mit gegebenenfalls substituierten organischen  $\pi$ -Systemen (Abb. 2).  
375



2.2 Abb. 2: Auswirkung von Lewis-Basen.

Das gebildete Addukt kann in vielen Fällen durch die Zugabe einer stärkeren Lewis-Säure wie zum Beispiel des Bortrifluorid-Etherats aufgebrochen und die unsubstituierte Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden.  
380

Durch das freie  $p_z$ -Orbital sind Borverbindungen jedoch auch gegenüber Atmosphärien und anderen Nucleophilen empfindlich. Dem kann begegnet werden indem man zum einen das  $p_z$ -Orbital sterisch gegenüber eventuellen Reaktionspartnern abschirmt. Zum anderen kann das Boratom mit  $\pi$ -Donoren substituier  
 385  
 390  
 (Abb. 3).

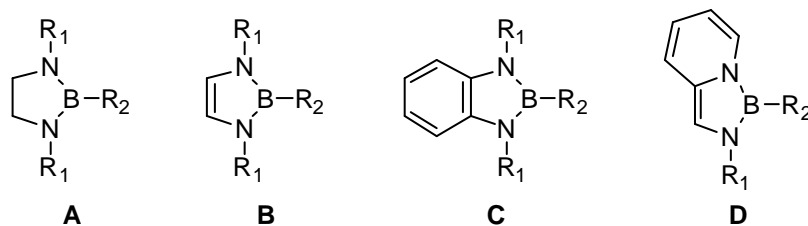


2.2 Abb. 3: Stabilisierung von Organo-Borverbindungen.

Hier können die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome Elektronendichte in das leere  $p_z$ -Orbital donieren und so zu seiner Stabilisierung beitragen. Eine weitere Möglichkeit zur thermodynamischen Stabilisierung ist die Einbettung des Boratoms in einen aromatischen Heterocyclus. Als Beispiel dafür können die 1,3,2-Diaza- und 1,3,2-Benzodiazaborole **III** und **IV** dienen. In diesen Bor-Stickstoffheterocyclen liegt das Boratom in direkter Nachbarschaft von zwei Stickstoffatomen vor. So ist eine effektive Konjugation zwischen dem freien  $p_z$ -Orbital des Boratoms und den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome möglich. Formel sind 1,3,2-Diazaborole isoelektronisch zu Pyrrolen, während 1,3,2-Benzodiazaborole den Indolen entsprechen.<sup>[5]</sup>  
 395  
 400

405

## 2.3 Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolen



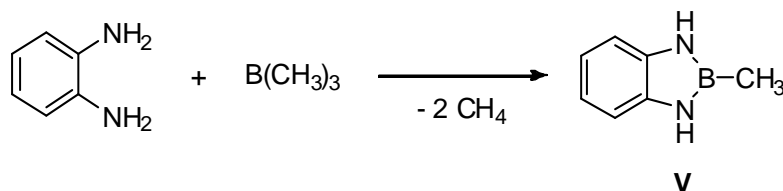
2.3 Abb. 1: Verschiedene 1,3,2-Diazaborolsysteme.

410

Ist die den Fünfring komplettierende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gesättigt spricht man von 1,3,2-Diazaborolidinen<sup>[6-8]</sup> (**A**), liegt diese ungesättigt vor, von 1,3,2-Diazaborolen (**B**). Ist ein Benzolring an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung anelliert so gelangt man zu den 1,3,2-Benzodiazaborolen (**C**). Anelliert man einen Benzolring an eine der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen erhält man 1,3,2-Diazaborol-1,5- $\alpha$ -pyridine (**D**).<sup>[9,10]</sup>

415

Der erste Vertreter dieser Verbindungsklassen wurde 1952 von GOUBEAU und BECHER beim Umsetzen von Trimethylboran mit *o*-Phenylendiamin zum 2-Methyl-1,3,2-benzodiazaborol (**V**) erhalten (**Abb. 2**).<sup>[11]</sup>

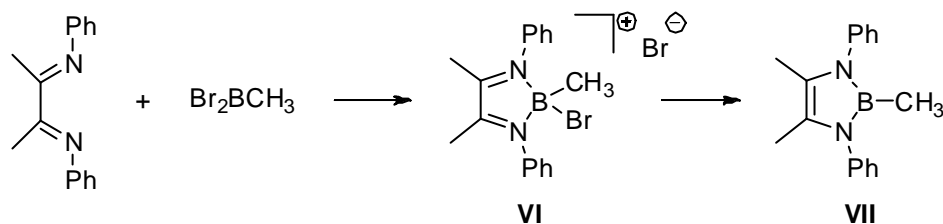


2.3 Abb. 2: Darstellung von 2-Methyl-1,3,2-benzodiazaborol (**V**).

### 2.3.1 1,3,2-Diazaborole

420

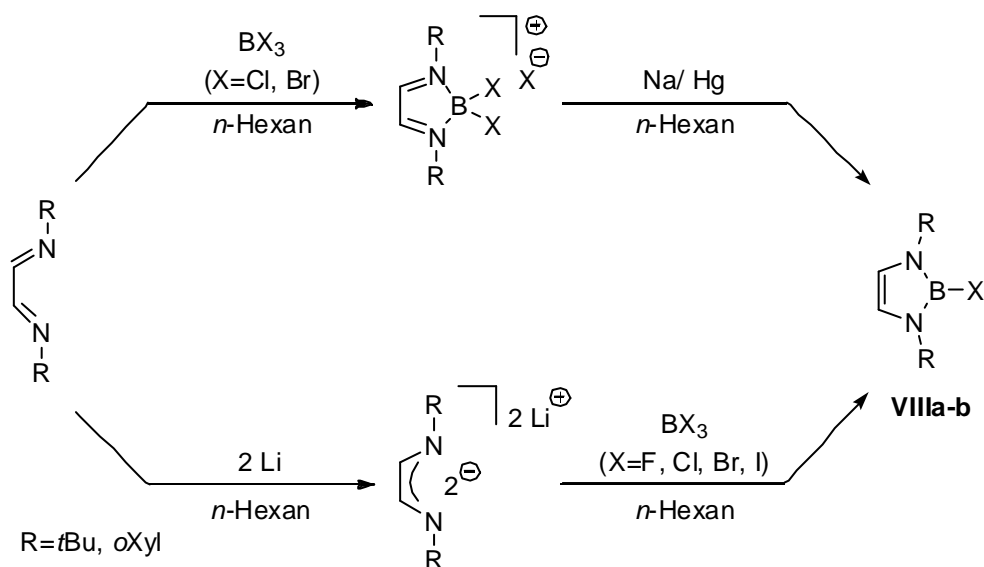
Das erste 1,3,2-Diazaborol, das 2-Phenyl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborol, wurde 1973 von MERRIAM und NIEDENZU durch katalytische Dehydrierung der entsprechenden gesättigten Verbindung dargestellt.<sup>[12]</sup> Jedoch bereits ein Jahr danach konnten WEBER und SCHMID über einen alternativen Syntheseweg berichten, welcher die Umsetzung von *N,N*-Diphenyldiacetyldiimin mit Methyl dibromboran und die anschließende Reduktion des gebildeten Boroliumsalses **VI** durch Natriumamalgam beinhaltete (**Abb. 1**).<sup>[13]</sup>



425

2.3.1 Abb. 1: Darstellung von 1,3-Diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2-diazaborol (VII).

Zwei Abwandlungen dieser Synthese konnte WEBER 1997 vorstellen. Durch die so zugänglichen 2-Halogeno-1,3,2-diazaborole (VIIIa-b) und ihre große synthetische Bedeutung wurde das Forschungsfeld der 1,3,2-Diazaborole endgültig zugänglich.<sup>[14]</sup>



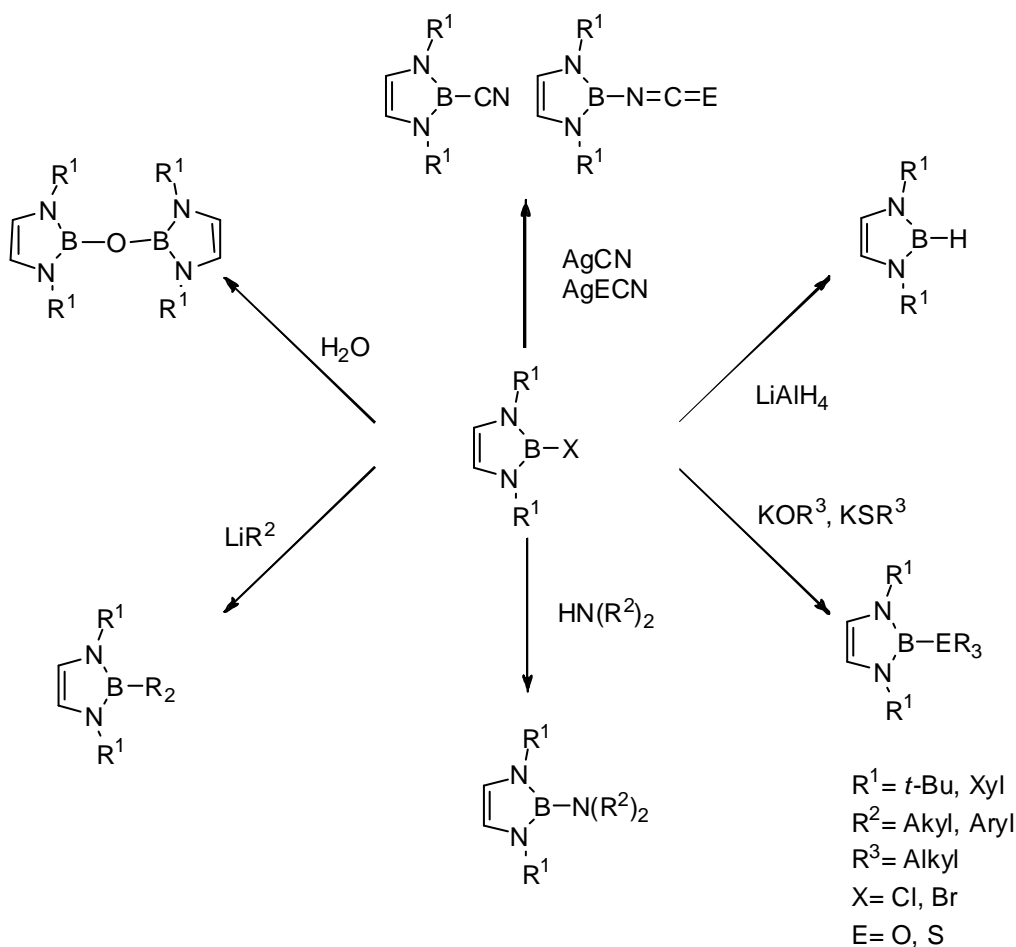
2.3.1 Abb. 2: Reaktionsschema zur Darstellung der 2-Halogeno-1,3,2-diazaborole (VIIIa-b).

430

Die am Bor durch Chlor bzw. Brom funktionalisierten Derivate konnten durch die Cyclokondensation von Diazabutadienen mit den entsprechenden Bortrihalogeniden und anschließende Reduktion der so erhaltenen Boroliums Salze mit Natriumamalgam gewonnen werden. Die zweite Syntheseroute ist für alle Halogenderivate geeignet. Hier wird dilithiertes Diazabutadien mit dem entsprechenden Bortrihalogenid zur Reaktion gebracht (Abb. 2).<sup>[15]</sup> Durch die mögliche Umsetzung mit Nucleophilen sind zahlreiche Substitutionsmuster am Boratom zugänglich.

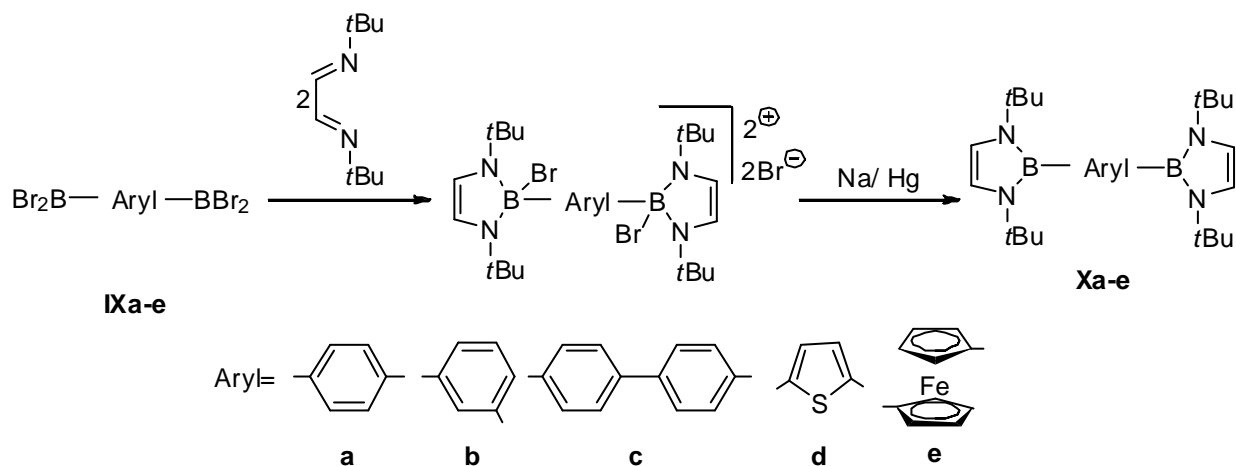
435





2.3.1 Abb. 3: Übersicht von ausgewählten 1,3,2-Diazaborolen.

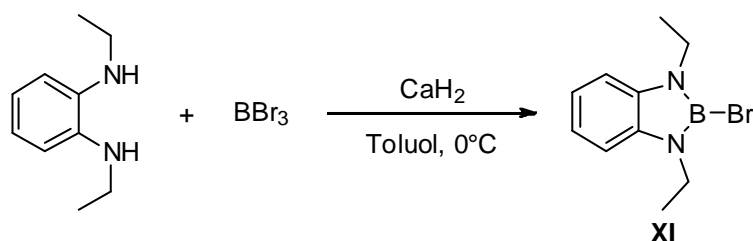
440 So sind heute zahlreiche Alkyl-,<sup>[15-17]</sup> Aryl-,<sup>[17]</sup> sowie Ferrocenyl-,<sup>[9]</sup> Cyano-,<sup>[18]</sup> Methoxy- und Thioalkylderivate<sup>[10]</sup> der 1,3,2-Diazaborole bekannt (Abb. 3). Nicht nur die 2- Halogenderivate werden als Ausgangsprodukte verwendet, auch die Umsetzung von Dihalogenoborylverbindungen **IXa-e** mit den entsprechend substituierten 1,4-Diazabutadienen wurde erfolgreich in der Synthese angewandt (Abb. 4).<sup>[9,16,19]</sup>



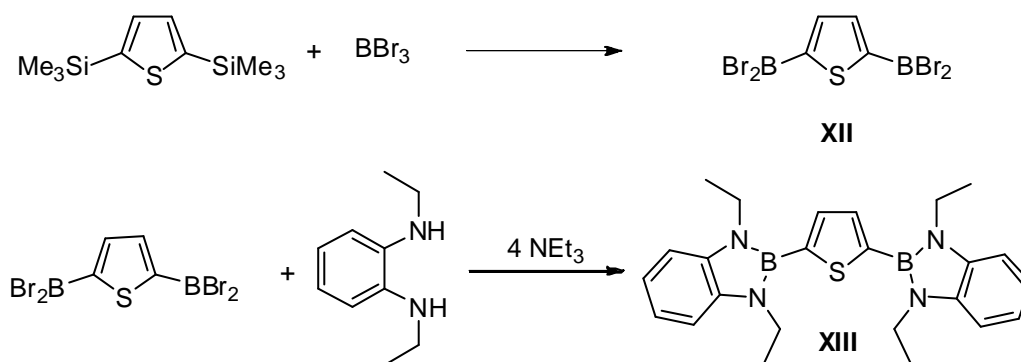
2.3.1 Abb. 4: Übersicht von ausgewählten 1,3,2-Diazaborolen.

### 2.3.2 1,3,2 Benzodiazaborole

445 Das erste 2-Halogeno-1,3,2-benzodiazaborol wurde im Arbeitskreis WEBER im Jahre 2001 synthetisiert (**Abb. 1**). Ähnlich wie im Falle der 1,3,2-Diazaborole folgte auf diese Entdeckung eine rasante Entwicklung dieser Verbindungsklasse.<sup>[20]</sup>

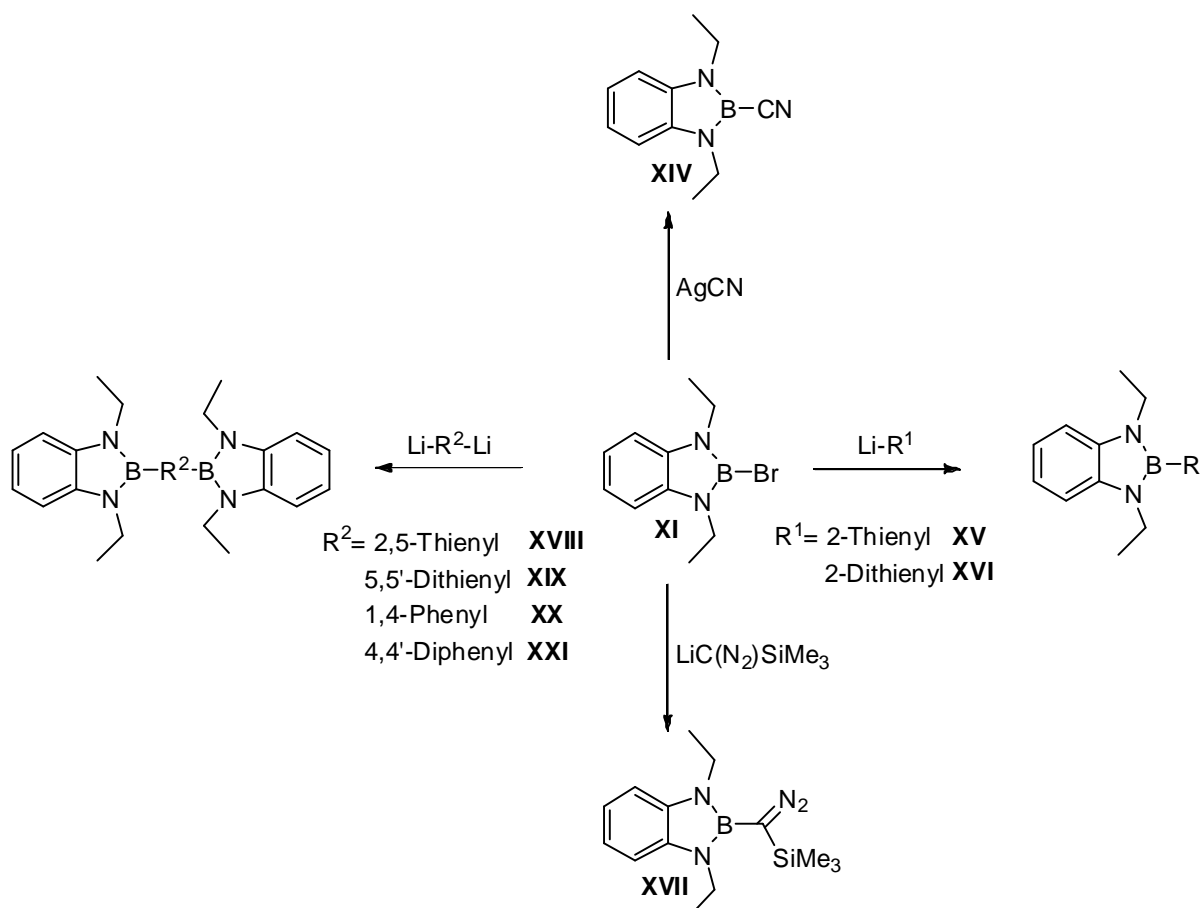
2.3.2 Abb. 1: Synthese des 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**XI**).

450 Auch Organodibromborane wurden erfolgreich mit entsprechend substituierten 1,2-Phenylendiaminen zu 1,3,2-Benzodiazaborolen umgesetzt. Man erhält das 2,5-bis-[2'-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborolyl)]-thiophen **XIII** durch die Reaktion von 2,5-Bis-diBromborylthiophen **XII** mit *N,N'*-Diethyl-1,2-phenyldiamin (**Abb. 2**).<sup>[19]</sup>



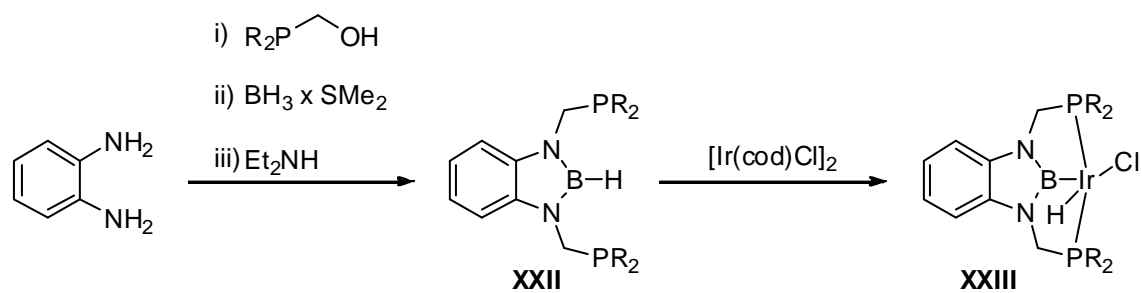
2.3.2 Abb. 2: Darstellung von 2,5-Bis-[2'-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaboroly)]-thiophen (XIII).

455 Organodibromborane wie **XII** können über einen selektiven Bor-Silicium-Austausch dargestellt werden. Die Umsetzung von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **XI** mit verschiedenen Nucleophilen führte zu weiteren neuen 1,3,2-Benzodiazaborolen (Abb. 3).



2.3.2 Abb. 3: Darstellung von diversen 1,3,2-Benzodiazaborolderivaten XIV- XXI.

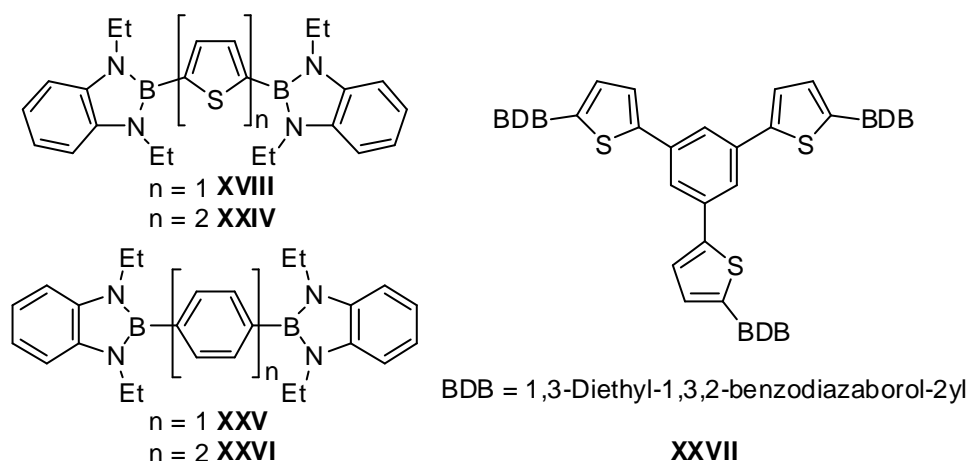
460 Auch sind 1,3,2-Benzodiazaborole als Bauelement eines dreizähligen „Pinzettenligand“ **XXII** 2009 von YAMASHITA vorgestellt worden (Abb. 6).<sup>[21]</sup>



2.3.2 Abb. 6: Darstellung des 1,3,2-Benzodiazaborolylium-Iridiumkomplex XXIII.

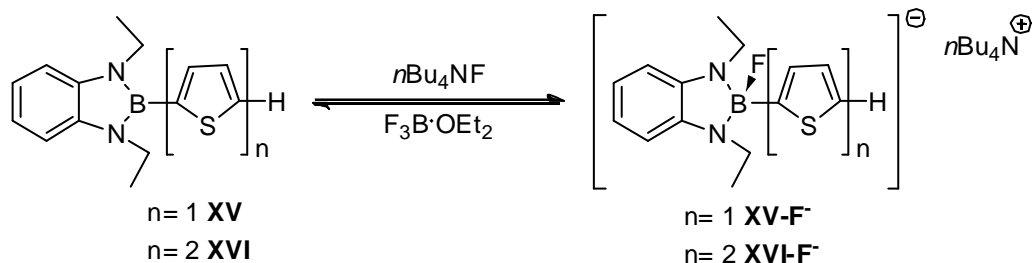
### 2.3.3 Lumineszenzeigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen

Organische  $\pi$ -Systeme, die mit 1,3,2-Benzodiazaborol-Gruppen substituiert sind, zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht Photolumineszenz im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Im Arbeitskreis WEBER wurde eine große Vielfalt an verschiedenen 1,3,2-Benzodiazaborolen bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht (**Abb. 1**).



2.3.3 **Abb. 1:** Ausgewählte Substitutionsmuster von 2-Aryl-1,3,2-Benzodiazaborolylen.

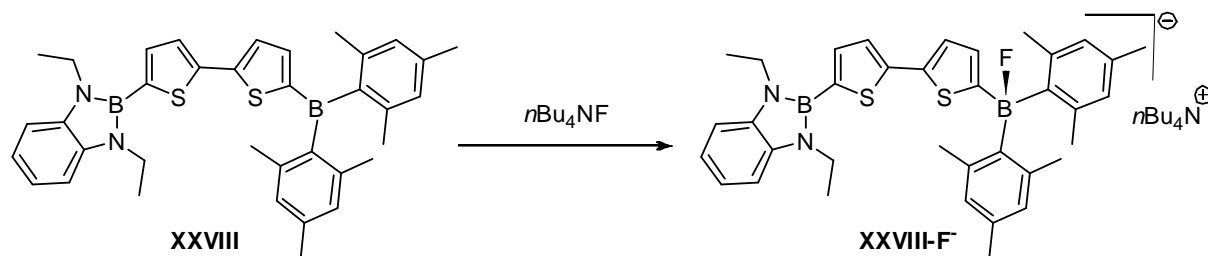
Neben einer großen Bandbreite in den optischen Eigenschaften wie Absorptions- und Emissionsmaximum sowie Quantenausbeute und Stokes-Verschiebung konnte auch die erwähnte Adduktbildung mit Lewis-Basen nachgewiesen werden.<sup>[19]</sup> Durch die Adduktbildung kam es zur nahezu vollkommenen Löschung der Photolumineszenz, wobei durch Zugabe von Bortrifluorid-Etherat die Verbindungen **XV** bzw. **XVI** zurückgebildet und die Photolumineszenz nahezu komplett wieder hergestellt werden konnte (**Abb. 2**).



2.3.3 **Abb. 2:** Wechselwirkungen zwischen Fluorid-Ionen und **XV** und **XVI**.

Verglichen mit anderen Triarylboran-Funktionen findet die Komplexierung der 1,3,2-Benzodiazaborolgruppe (in den Verbindungen **XVI** und **XXVII**) bei wesentlich höheren Konzentrationen statt. In Verbindungen, welche mit

1,3,2-Benzodiazaboroly- und Dimesitylborylgruppen substituiert sind zeigte sich, dass bei Fluoridionenzugabe zunächst das wesentlich Lewis-acidere Boratom der Dimesitylboryl-Gruppe komplexiert wurde (**Abb. 3**).<sup>[22]</sup>

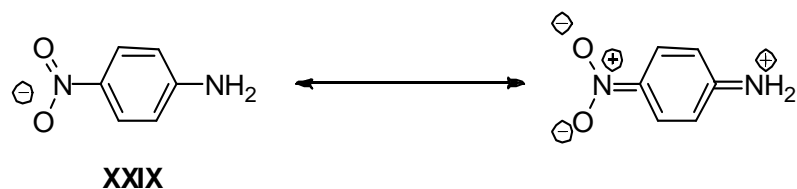


4.3.3 Abb. 3: Wechselwirkungen zwischen Fluorid-Ionen und **XXVIII**.

## 2.4 Donor-Akzeptor-Verbindungen

Wegen des hohen Interesses an Materialien mit verschiedenen optischen Eigenschaften wurden Donor-Akzeptor-Verbindungen in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Diese Verbindungen besitzen häufig interessante nicht lineare optische Eigenschaften, was sie für verschiedene technische Anwendungen prädestiniert. Außerdem sind viele der organische Zielverbindungen, eine effiziente Synthese vorausgesetzt, durch die leicht verfügbaren Ausgangsstoffe kostengünstiger zugänglich als die bisher verwendeten anorganischen Werkstoffe.<sup>[23]</sup>

Ein bekanntes Beispiel für eine organische Donor-Akzeptor-Verbindung ist das 4-Nitroanilin **XXIX** (**Abb.1**).



2.4 Abb. 1: 4 Nitroanilin **XXIX**.

Dreifach koordiniertes Bor tritt in Donor-Akzeptor-Verbindungen wegen seines unbesetzten  $p_z$ -Orbitals meist als Elektronen-Akzeptor auf. So können Donorfunktionen mit einem zur Konjugation befähigten freien Elektronenpaar effektiv mit dem freien  $p_z$ -Orbital am Boratom interagieren. Was durch die Grenzstrukturen **XXXa** und **XXXb** deutlich (**Abb. 2**) wird.



2.4 Abb. 2: Mesomerengrenzstrukturen **XXXa** und **XXXb**.

Die bereits erwähnte Dimesitylborylgruppe **I** stellt eine etablierte Akzeptor-Funktion dar. Sie wurde mit diversen auf N-Donor-Funktionen kombiniert. So wurde von Alkyl- und Aryl-Substituenten am Stickstoffatom **XXXIa** bzw. **XXXIb** sowie von seiner Einbettung in einen Piperidino- und Morpholino-Substituenten **XXXIc** bzw. **XXXId** berichtet (**Abb. 3**).<sup>[24]</sup>



2.4 Abb. 3: Verschiedene Donor-Gruppen auf Amin Basis.

510

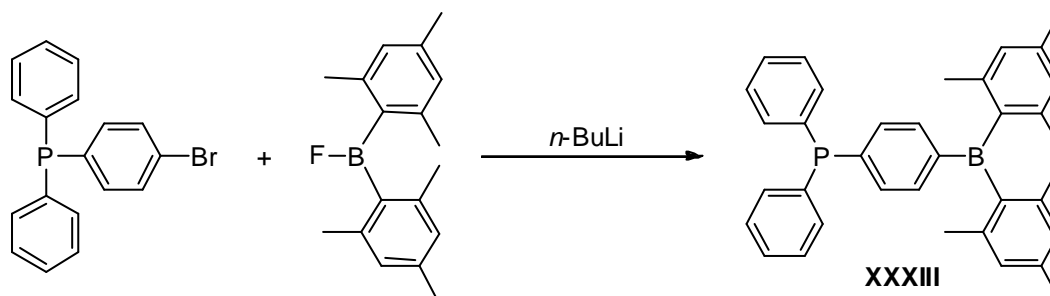
### 2.4.1 Bor und Phosphor in Donor-Akzeptor-Verbindungen

Neben diversen Donorgruppen auf der Basis von Aminofunktionen wurden auch Phosphinogruppen als Donoren eingeführt. In diesem Fall jedoch wird die elektronische Grundstruktur von der Grenzstruktur **XXXIIa** wiedergegeben (**Abb. 1**).

2.4.1 Abb. 1: Mesomerengrenzstrukturen **XXXIIa** und **XXXIIb**.

515 Dies wird durch die Resistenz des Phosphoratoms zur Pyramidalisierung erklärt. In quantenmechanischen Rechnungen wurde die Energiebarriere zur Pyramidalinversion des Phosphoratoms in  $\text{PH}_3$  auf  $E_{inv} = 154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt, was wesentlich höher ist als die Energiebarriere, welche für die Pyramidalisierung des Stickstoffatoms in  $\text{NH}_3$  bestimmt wurde ( $E_{inv} = 26.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[25]</sup>

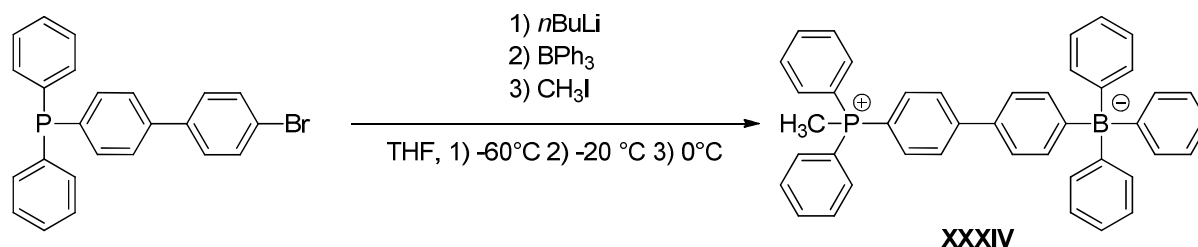
520 Der erste Vertreter dieser Art von Donor-Akzeptor-Verbindungen, das 4-(Dimesitylboryl)-(diphenylphosphino)-Benzol (**XXXIII**), wurde 1990 von YUAN und MARDER durch die Metallierung des 4-Brom-diphenylphosphino)-benzols und anschließende Umsetzung mit Dimesitylfluorboran erhalten und war der Ausgangspunkt für eine reichhaltige Folgechemie (**Abb. 2**).<sup>[26]</sup>

2.4.1 Abb. 2: Synthese des 4-(Dimesitylboryl)-(diphenylphosphino)-Benzol **XXXIII**.

525



Bereits 1991 konnte mit dem 4'-[Methyl(diphenyl)phosphonio-biphenyl-4-yl]-triphenylborat (**XXXIV**) eine Donor-Akzeptor-Verbindung beschrieben werden, in welcher eine Borateinheit als Donor wirkt (**Abb. 3**).<sup>[27]</sup>

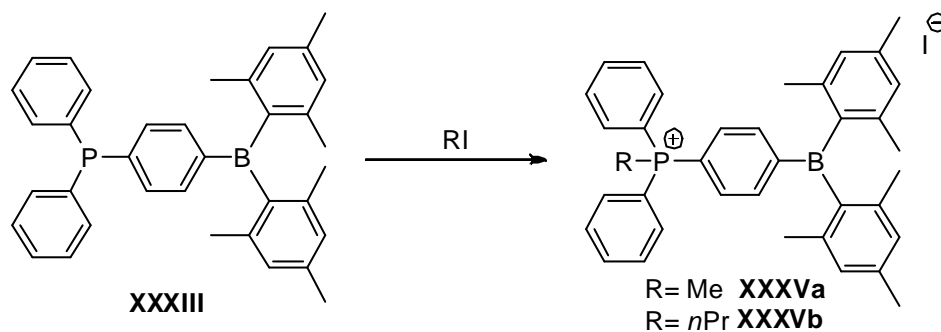


530 **2.4.1 Abb. 3:** Synthese des 4'-[Methyl(diphenyl)phosphonio-biphenyl-4-yl]-triphenylborat **XXXIV**.

Die zwitterionische Verbindung **XXXIV** verfügt über vielversprechende nichtlineare optische Eigenschaften, aber zersetzte sich bei der Bestrahlung mit Wellenlängen unter 400 nm rasch. Als Grund nahmen die Autoren die homolytische Spaltung der Bor-Biphenyl-Bindung, gefolgt von Reaktionen der entstandenen Radikale mit dem Lösungsmittel an.

535 Materialien, welche Fluorid- und Cyano-Ionen selektiv anzeigen können, wird großes Interesse entgegengebracht. So setzte die US-amerikanische *Environment Protection Agency* die maximale Konzentration für Fluoridionen im Trinkwasser auf 4 ppm (210  $\mu\text{mol}$ ) fest. Fluoridionen sind im wässrigen Medium von einer festgebundenen Hydrathülle umgeben, was sich in ihrer hohen Hydratisierungsenthalpie von  $\Delta H^\circ = -504 \text{ kJ mol}^{-1}$  widerspiegelt. Um mit Lewis-Säuren in Wechselwirkungen zu treten, muss zunächst die Hydrathülle aufgebrochen werden. Diese steht also einer erfolgreichen Komplexierung entgegen.<sup>[28]</sup>

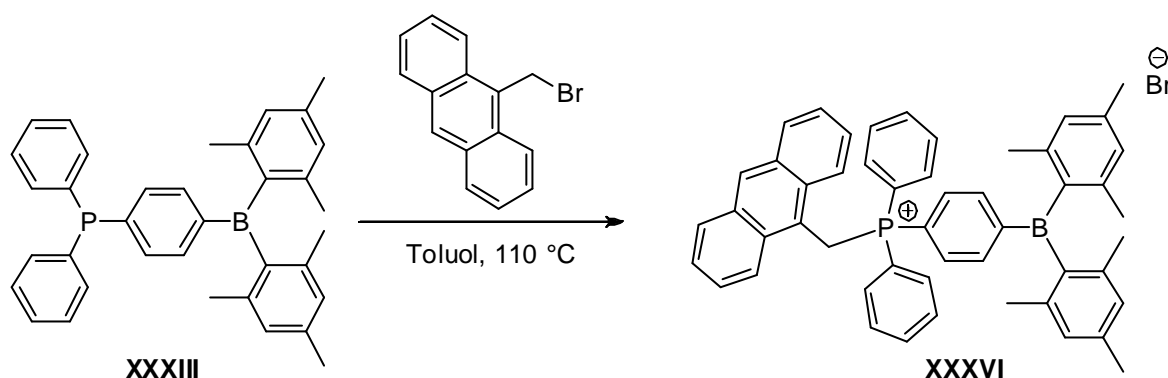
540 Verbindung **XXXIII** wurde später von GABBAÏ genutzt, um die phosphoniumsalzartige Organo-Borverbindungen **XXXVa-b** zu erhalten. Diese Verbindungen können Fluorid- und Cyano-Ionen, selbst in wässrigen Lösungen bzw. in wässrig-organischen Phasen-Gemischen, selektiv komplexieren (**Abb. 4**).



2.4.1 Abb. 4: Synthese der Phosphoniumborana **XXXVa-b**.

550 Die mit der Komplexierung verbundene Veränderung ihrer Lumineszenz-Eigenschaften kann dabei Aufschluss über die Konzentration dieser Ionen in Lösung geben.<sup>[29]</sup>

Auch eine anthracenylmethyl-substituierte Phosphoniumverbindung **XXXVI** konnten GABBAÏ *et al.* durch die Umsetzung von **XXXIII** mit 9-Brommethyl-  
 555 Anthracen erhalten (**Abb. 5**).<sup>[30]</sup>

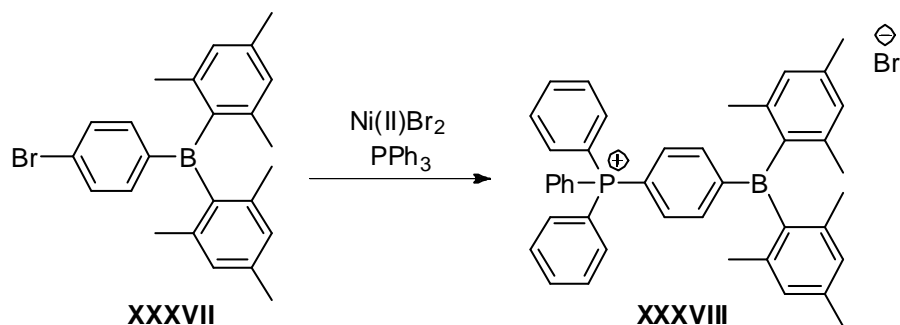


2.4.1 Abb. 5: Synthese des Anthracen-9-yl(methylen)  
 (4-dimesitylboryl)phenyldiphenylphosphoniumbromid **XXXVI**.

Die Verbindung **XXXVI** zeigte nur eine sehr schwache Lumineszenz. Die Autoren führen dies auf einen photoinduzierten Elektronentransferprozess von der Anthracen- auf die Dimesitylboryl-Einheit zurück (vgl. **4.2.13 Abb. 1**). Nach der  
 560 Zugabe einer Lewis-Base, in diesem Falle Cyanidionen, wurde jedoch eine wesentlich stärker ausgeprägte Lumineszenz beobachtet.

Weitere Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Phosphonium- und Borylgruppen wurden von GABBAÏ *et al.* 2009 vorgestellt. Sie konnten das  
 565 (4-Dimesitylborylphenyl)triphenylphosphoniumbromid **XXXVIII** dank einer durch

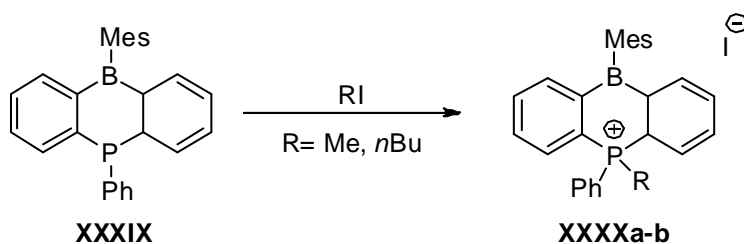
Nickel(II) vermittelten Kupplung von 4-Dimesitylborylbrombenzol **XXXVII** mit Triphenylphosphin erhalten (**Abb. 6**).



2.4.1 **Abb. 6:** Synthese von (4-Dimesitylborylphenyl)triphenylphosphoniumbromid **XXXVIII**.

570

Ein weiteres Beispiel für Phosphor und Bor beinhaltende Verbindungen, welche interessante optoelektronische Eigenschaften für Ionensensormaterialien zeigen, sind die P-alkylierten Phosphoniumborine **XXXIXa-b** (**Abb. 7**).<sup>[31]</sup>

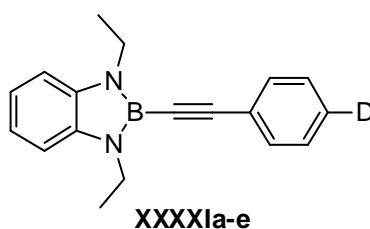


2.4.1 **Abb. 7:** Synthese der P-alkylierten Phosphoniumborine **XXXIXa-b**.

### 2.4.2 1,3,2-Benzodiazaborole in Donor-Akzeptor-Verbindungen

Auch 1,3,2-Benzodiazaborole wurden in Donor-Akzeptor-Verbindungen integriert.

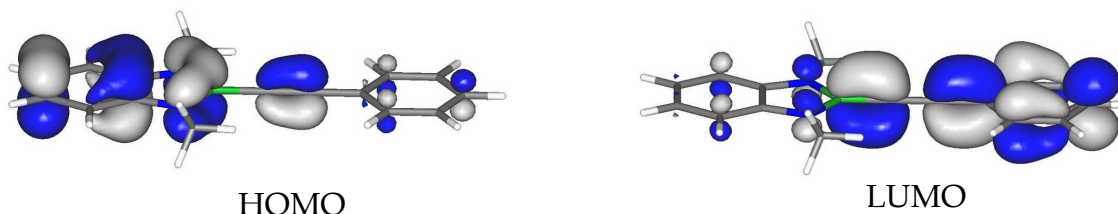
575 In experimentellen Untersuchungen an den 2-Arylethynyl-1,3,2-benzodiazaborolen  
 XXXXIa-e, welche durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt wurden,  
 konnten jedoch WEBER und MARDER zeigen, dass sich die 1,3,2-Benzodiazaboroly-  
 Funktion in diesen Verbindungen bei der Anregung unerwarteterweise als  $\pi$ -Donor  
 verhält. Dies ist sogar der Fall, wenn der Heterocyclus einer anderen schwachen  
 580 Donorfunktion gegenüber gestellt wird (Abb. 1).<sup>[32]</sup>



D= H (a), CH<sub>3</sub>(b), OCH<sub>3</sub>(c), SCH<sub>3</sub>(d), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(e)

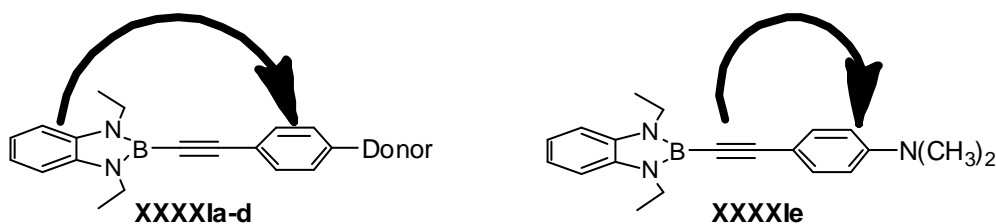
2.4.2 Abb. 1: Verschiedene 2-Phenylalkynyl-1,3,2-benzodiazaborole XXXXIa-e.

Dies wird dadurch verdeutlicht, dass das HOMO der betreffenden Verbindungen (XXXXIa-XXXXIId) stark auf dem 1,3,2-Benzodiazaborolteil lokalisiert ist, während das LUMO vorwiegend Anteile des substituierten  $\pi$ -Systems aufweist (Abb. 2).



2.4.2 Abb. 2: Molekülorbitaldarstellungen der Verbindung XXXXIa.

So führt die Absorption von Licht zu einer Ladungsverschiebung (Charge Transfer) von der Benzodiazaborol- Einheit auf das  $\pi$ -System. ( $\pi(\text{Borol}) \rightarrow \pi^*(\text{Aryl})$ ).



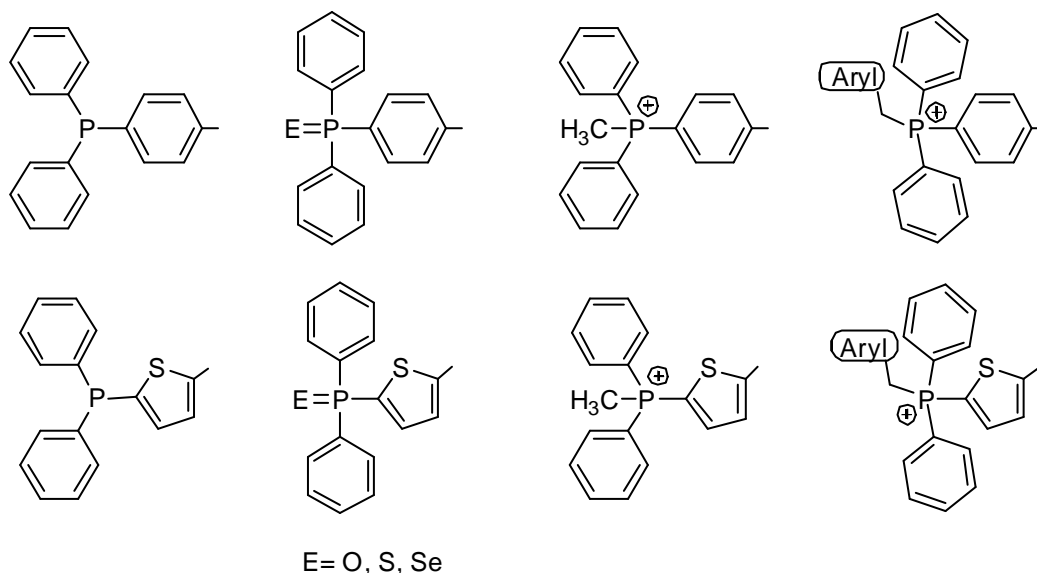
2.4.2 Abb. 3: Charge-Transfer zwischen 1,3,2-Benzodiazaborolygruppe und  $\pi$ -System.

Im Falle der Dimethylaminogruppe (**XXXXIe**) sind HOMO und LUMO auf dem  
590  $\pi$ -System lokalisiert. So ist bei Anregung ein  $\pi(\text{Aryl}) \rightarrow \pi^*(\text{Aryl})$ -Übergang zu  
beobachten (**Abb. 3**).



### 3. AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Einführung von Diphenylphosphanyl (I), Chalkogenophosphanyl (II) und Diphenylalkylphosphonium-Resten (III) als potente Akzeptoren in 1,3,2-Benzodiazaborolsystemen und die Auswirkung dieser Funktionen auf die optischen Eigenschaften der Verbindungen.



I                      II                      III  
**3 Abb. 1:** Phosphorhaltige Akzeptorfunktionen.

Dabei soll auch der Einfluss des verbindenden  $\pi$ -Systems durch den Vergleich zwischen Phenyl- und Thienylring erforscht werden.

Mit dem Einsatz verschiedener Arylsubstituenten in den Phosphoniumsalzen soll ein zweites Chromophor in das System integriert werden. Dabei ist zu erwarten, dass die Emission solcher Spezies durch Basen schaltbar wird. So sollen diese Verbindungen auf die Auswirkungen von Fluoridionen auf ihre optischen Eigenschaften untersucht werden.

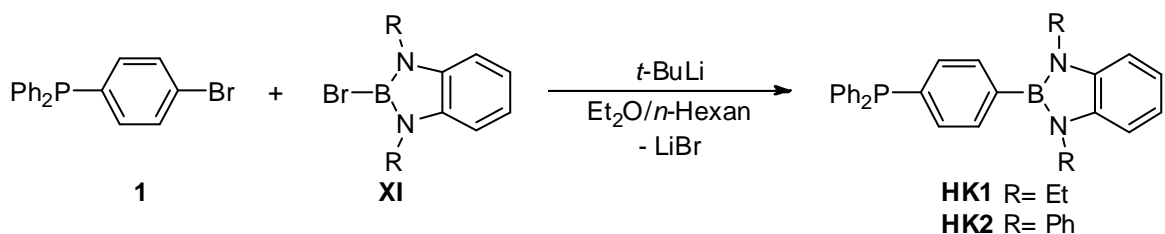
605

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften von 2-Phosphanylaryl 1,3,2-Benzodiazaborolen

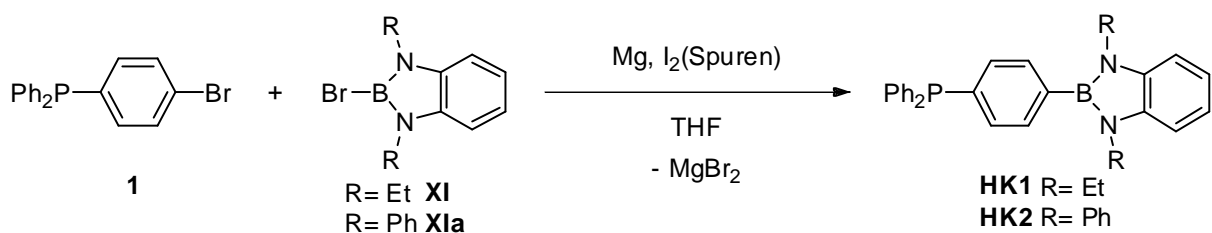
#### 4.1.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften der phenylverbrückten Phosphane HK1 und HK2

610 Die Verbindung **HK1** konnte durch Halogen-Metallaustausch am 4-Brom-phenyldiphenylphosphan **1** und anschließender Umsetzung mit 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol (**XI**) in 72% Ausbeute dargestellt werden.



4.1.1 Abb. 1: Darstellung der Phosphane **HK1** und **HK2**.

615 Der Halogen-Metallaustausch erfolgte mit *tert*-Butyllithium im Gegensatz zum von YUAN und MARDER verwendeten *n*-Butyllithium.<sup>[26]</sup> Alternativ wurden die Verbindungen **HK1** und **HK2** erfolgreich über eine Grignardreaktion erhalten. Dabei waren Spuren von Iod zur Aktivierung des Magnesiums notwendig. Nach zwei Tagen bei ca. 70 °C konnten **HK1** in 44 % und **HK2** in 41 % Ausbeute isoliert werden.



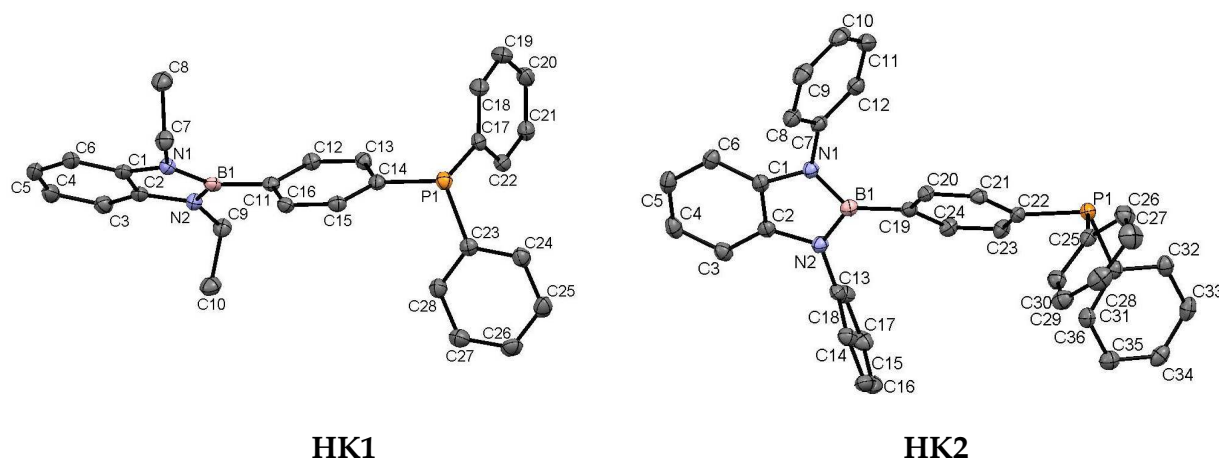
4.1.1 Abb. 2: Alternative Darstellung der Phosphane **HK1** und **HK2**.

620 Wegen vergleichbarer Löslichkeiten vom 4-Brom-phenyldiphenylphosphans (**1**) und den Produkten **HK1** und **HK2** war eine fraktionierte Kristallisation zur Aufreinigung notwendig.

625 Die chemischen Verschiebungen der Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum betragen  $\delta = 29.1$  ppm für **HK1** und  $\delta = 27.9$  ppm für **HK2**. Diese Werte sind gut vergleichbar mit den sonst beobachteten chemischen Verschiebungen für 2-phenylsubstituierte

1,3,2-Benzodiazaborole ( $\delta = 28\text{--}29\text{ ppm}$ ).<sup>[33,35]</sup> Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektrum zeigt sich, dass verglichen zur chemischen Verschiebung des Eduktes **1** von  $\delta = -6.25\text{ ppm}$  die chemischen Verschiebungen von **HK1** ( $\delta = -5.27\text{ ppm}$ ) und **HK2** ( $\delta = -5.25\text{ ppm}$ ) um maximal 1 ppm zu tiefem Feld verschoben sind. Auch für Verbindung **XXXIII** wurde mit  $\delta = -4.7\text{ ppm}$  eine Tieffeldverschiebung von nur 2 ppm beobachtet.<sup>[26]</sup>

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **HK1** und **HK2** zeigen keine signifikanten Abweichungen in Bindungslängen und Winkeln, im Vergleich zu anderen 1,3,2-benzodiazaborolen und Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ) (**Abb. 3**).



4.1.1 **Abb. 3:** Strukturen der Verbindungen **HK1** und **HK2** im Kristall.

Die Längen der Kohlenstoff-Phosphorbindungen in **HK1** unterscheiden sich nicht signifikant. Im Falle von **HK2** jedoch ist die Kohlenstoff-Phosphorbindung des 1,3,2-benzodiazaboroly substituierten Phenylrings ein wenig kürzer ( $1.835(1)\text{ \AA}$ ) als die übrigen Kohlenstoff-Phosphorbindungen ( $1.842(1)\text{ \AA}$ ). Die C-P-C-Winkel sind mit  $102.3^\circ$  in **HK1** und  $101.2^\circ$  in **HK2** im Durchschnitt nur geringfügig kleiner als im Triphenylphosphan ( $103^\circ$ ).<sup>[36]</sup> Weitere ausgewählte Bindungslängen für die Verbindungen **HK1** und **HK2** sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zu finden. Soweit vorhanden sind auch die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur angegeben.



**4.1.1 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

645

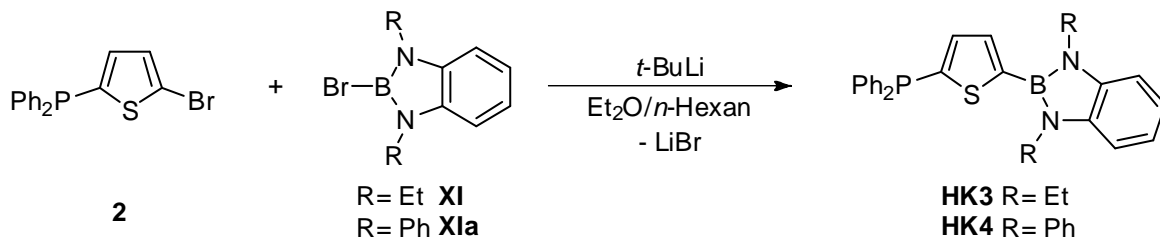
B-C	B(1)-C(11)	1.566(2) 1.566	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.405(2) 1.406	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.461(2) 1.458
B-N	B(1)-N(1)	1.432(2) 1.440	C-C	C(12)-C(13)	1.389(2) 1.391	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.460(2) 1.459
	B(1)-N(2)	1.433(2) 1.440		C(13)-C(14)	1.400(2) 1.402	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.398(2) 1.397
P-C	P(1)-C(14)	1.837(1) 1.853		C(14)-C(15)	1.402(2) 1.399		N(2)-C(2)	1.401(2) 1.397
	P(1)-C(17)	1.832(1) 1.854		C(15)-C(16)	1.388(2) 1.394	C-C	C(1)-C(2)	1.408(2) 1.415
	P(1)-C(23)	1.836(1) 1.854		C(11)-C(16)	1.406(2) 1.404			

**4.1.1 Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK2** in Å.

B-C	B(1)-C(19)	1.564(2)	Aryl- brücke	C(19)-C(20)	1.406(2)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.423(2)
B-N	B(1)-N(1)	1.438(2)	C-C	C(20)-C(21)	1.389(2)	N-(Ph)	N(2)-C(13)	1.431(2)
	B(1)-N(2)	1.438(2)		C(21)-C(22)	1.399(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.406(2)
P-C	P(1)-C(22)	1.835(1)		C(22)-C(23)	1.397(2)		N(2)-C(2)	1.405(2)
	P(1)-C(25)	1.842(1)		C(23)-C(24)	1.389(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.388(2)
	P(1)-C(31)	1.842(1)		C(19)-C(24)	1.403(2)			

### 4.1.2 Synthese und strukturelle Eigenschaften der thienylverbrückten Phosphane **HK3** und **HK4**

Die Verbindungen **HK3** und **HK4** wurden durch Halogen-Metallaustausch an 5-Brom-thienyldiphenylphosphan (**2**) und anschließender Umsetzung mit 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborol (**XI** bzw. **XIa**) in Ausbeuten von 35 bzw. 27% gewonnen.

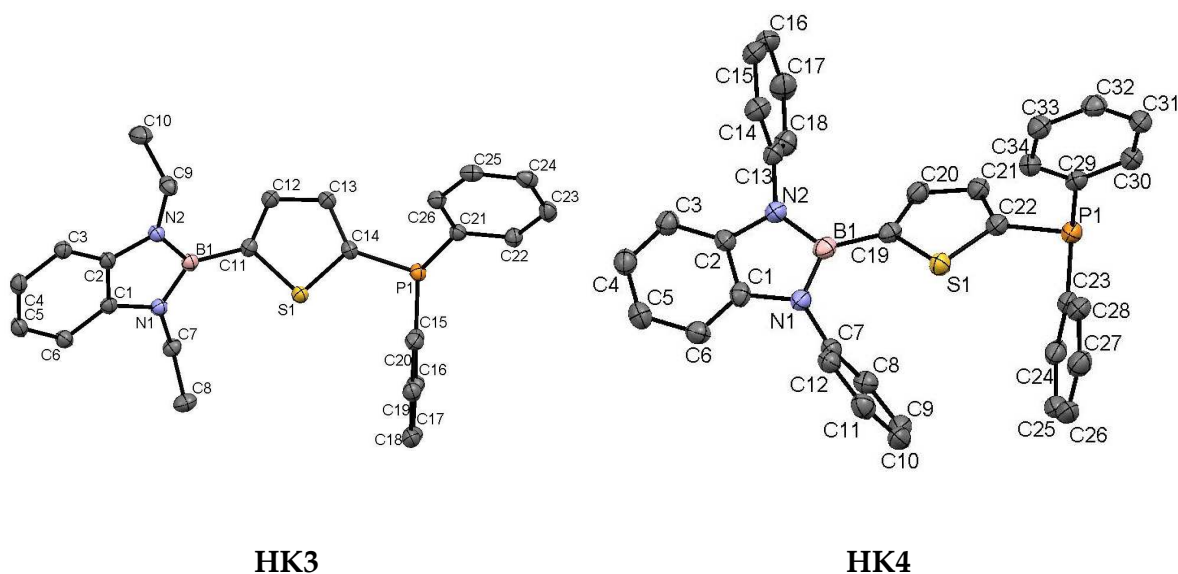


4.1.2 **Abb. 1:** Darstellung der Phosphane **HK3** und **HK4**.

Auch hier erforderten ähnliche Lösungseigenschaften des 4-Brom-thienyldiphenylphosphans (**2**) und der Verbindungen **HK3** bzw. **HK4** eine Aufreinigung durch fraktionierte Kristallisation.

Die chemischen Verschiebungen der Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum betragen  $\delta = 26.6$  ppm für **HK3** und  $\delta = 25.3$  ppm für **HK4**. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den sonst beobachteten chemischen Verschiebungen thienylsubstituierter 1,3,2-Benzodiazaborole ( $\delta = 26.2\text{--}26.6$  ppm).<sup>[19]</sup>

Verglichen mit ihren phenylverbrückten Analoga **HK1** und **HK2** verschieben sich die Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum signifikant zu höherem Feld, so werden die Phosphorkerne in **HK3** bei  $\delta = -20.4$  ppm und in **HK4** bei  $\delta = -20.7$  ppm registriert. Verglichen mit dem Ausgangsprodukt **2** ist die Verschiebung jedoch gering, **2** gibt Anlass zu einem Signal bei  $\delta = -22.1$  ppm. Für die Verbindungen **HK3** und **HK4** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. In der Einheitszelle der Verbindung **HK4** befinden sich zwei Moleküle, dessen Bindungsparameter sich jedoch innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht unterscheiden (**Abb. 2**).



4.1.2 Abb. 2: Struktur der Verbindungen **HK3** und **HK4** im Kristall.

670

Die Bindungsverhältnisse innerhalb der 1,3,2-Benzodiazaborolreste zeigen keine signifikanten Unterschiede zu denen anderer 2-Thienyl-1,3,2-benzodiazaborole. In den jeweiligen Phosphinoarylgruppen lassen sich jedoch Unterschiede feststellen. Die Bindungslänge P(1)-C(14) in **HK3** (1.820(1) Å) ist gut mit der Bindungslänge P(1)-C(12) (1.823(3) Å) in **HK4** vergleichbar und signifikant kürzer als jene zwischen den P-Atomen und den Phenylringen (1.833(3)- 1.840(1) Å).

675

Der B-C-Abstand in **HK4** (1.546(1) Å) ist gut mit jenem in 2'-Dithienyl-1,3,2-benzodiazaborol (**XVI**) (1.547 Å) vergleichbar und gegenüber jenen in **HK3** (1.557(2) Å) geringfügig verkürzt.

680

Weitere ausgewählte Bindungslängen für die Verbindungen **HK4** und **HK4** sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zu finden. Soweit vorhanden sind auch die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur angegeben.

**4.1.2 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK3** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

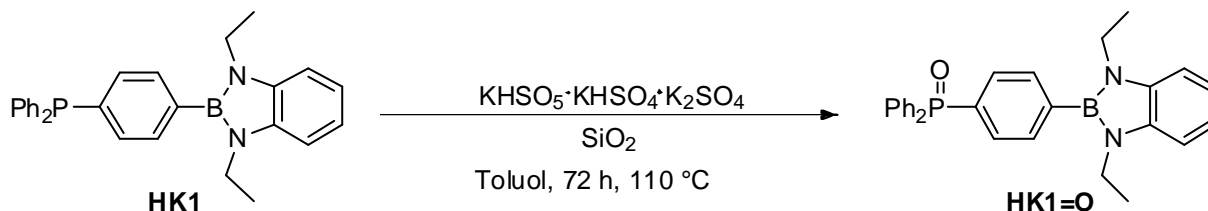
B-C	B(1)-C(11)	1.557(2)	Aryl- brücke	S(1)-C(11)	1.726(2)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.461(2)
		1.554			1.748			1.459
B-N	B(1)-N(1)	1.436(2)	S-C	S(1)-C(14)	1.724(1)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.455(2)
		1.442			1.745			1.458
	B(1)-N(2)	1.430(2)	C-C	C(11)-C(12)	1.375(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.393(2)
		1.442			1.379			1.396
P-C	P(1)-C(15)	1.820(1)		C(12)-C(13)	1.423(2)		N(2)-C(2)	1.396(2)
		1.834			1.420			1.396
	P(1)-C(21)	1.840(1)		C(13)-C(14)	1.378(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.410(2)
		1.854			1.378			1.414
	P(1)-C(23)	1.834(1)						
		1.855						

685 **4.1.2 Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK4** in Å.

B-C	B(1)-C(19)	1.546(1)	Aryl- brücke	S(1)- C(19)	1.728(3)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.431(3)
B-N	B(1)-N(1)	1.444(1)	S-C	S(1)- C(22)	1.713(3)	N-(Ph)	N(2)-C(13)	1.438(3)
		B(1)-N(2)						
P-C	P(1)-C(22)	1.823(3)		C(20)-C(21)	1.412(4)		N(2)-C(2)	1.402(3)
		P(1)-C(23)	1.833(3)		C(21)-C(22)	1.372(4)	C-C	C(1)-C(2)
	P(1)-C(29)	1.836(3)						

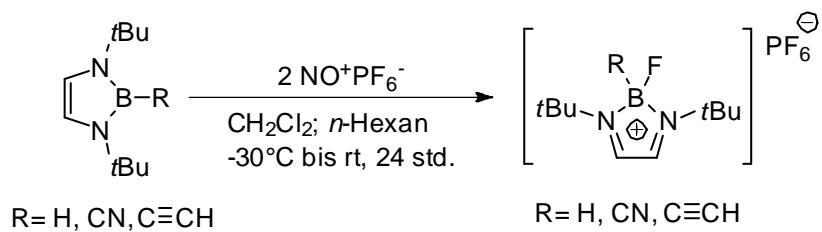
### 4.1.3 Darstellung und Eigenschaften der Phosphanoxids **HK1=O**

Die Synthese des Phosphanoxides **HK1=O** gelang durch den Einsatz von Oxone® (Kaliumperoxymonosulfat) als Oxidationsmittel und wurde über drei Tage in siedendem Toluol in Gegenwart von Siliziumdioxid durchgeführt.



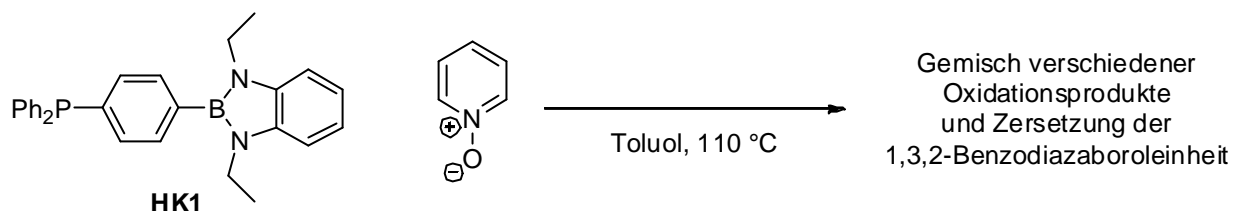
4.1.3 Abb. 1: Synthese von **HK1=O**.

Zwar wurde über vielfältige Möglichkeiten berichtet, 1,3,2-(Benzo)-Diazaborole zu oxidieren, jedoch führte diese entweder zu Boroliumsalzen (**Abb. 2**) oder zur Zersetzung der Boroleinheit. So konnte die elektrochemische Oxidation von 2-arylsubstituierten 1,3,2-Benzodiazaborolen und die chemische Oxidation von verschiedenen 1,3,2-Diazaborolderivaten mit Nitrosoniumhexafluorophosphat beobachtet werden.<sup>[19,37]</sup>



4.1.3 Abb. 2: Bekannte Oxidationsreaktionen von 1,3,2-Diazaborolen.

Die Reaktion von **HK1** und Pyridin-*N*-Oxid lieferte jedoch nur unauftrennbare Produktgemische. Dabei konnte mittels <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die 1,3,2-Benzodiazaboroleinheit zersetzt wird (**Abb. 3**).



4.1.3 Abb. 3: Umsetzungen von **HK1** mit Pyridin-*N*-Oxid.

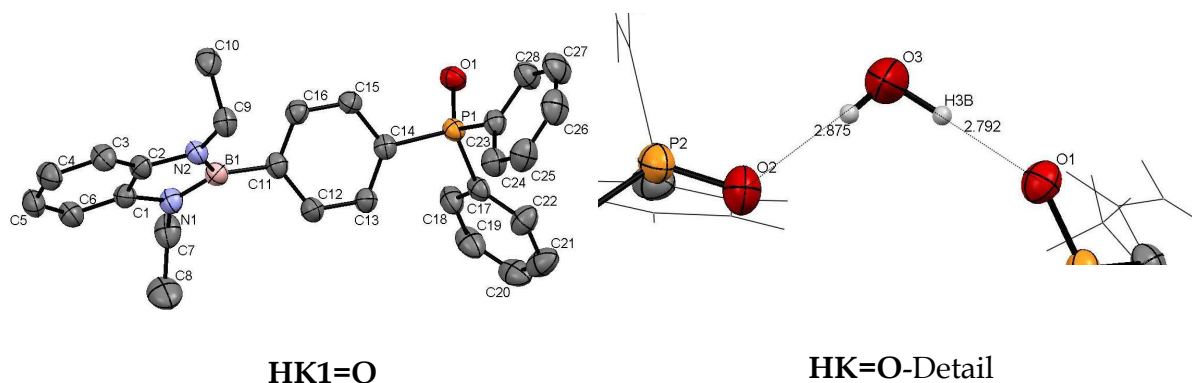
Auch die Oxidation mit Kaliumperoxymonosulfat liefert neben dem gewünschten Produkt **HK1=O** weitere Nebenprodukte. Durch den Zusatz von Siliziumdioxid

705 werden diese Nebenprodukte jedoch auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche absorbiert und lassen  
 sich durch Filtration abtrennen. Die Absorption wird durch die Rosafärbung des  
 sonst farblosen Siliziumdioxids während der Reaktion deutlich. Wird die Reaktion in  
 siedendem Aceton durchgeführt, blieb das gewünschte Produkt mit Resten von  
 Oxone<sup>®</sup> verunreinigt. Erst die heterogene Reaktion von **HK1** und Oxone<sup>®</sup> in Toluol  
 710 lieferte die Zielverbindung **HK1=O** in 65% Ausbeute.

Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum gibt **HK1=O** zu einer chemischen Verschiebung bei  
 δ= 29.7 ppm Anlass.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung bei δ= 29.5 ppm eine Resonanz, die  
 verglichen mit der Vorstufe **HK1** deutlich zu tiefem Feld verschoben ist und die  
 715 Umwandlung des Phosphor(III)-Zentrums in ein Phosphor(V)-Zentrum belegt.  
 Verglichen mit unsubstituiertem Triphenylphosphanoxid, welches bei δ= 27.0 ppm  
 detektiert wird, ist die Resonanz von **HK1=O** jedoch nur um Δδ= 1.5 ppm  
 tiefeldverschoben.<sup>[34]</sup>

Einkristalle der Verbindung wurden durch Übersichten einer konzentrierten  
 720 Dichlormethan-Löung mit *n*-Hexan gewonnen.



4.1.3 Abb. 5: Struktur von **HK1=O** im Kristall.

Die Elementarzelle des Kristalls enthält zwei Moleküle welche innerhalb der  
 dreifachen Standardabweichung die gleichen Bindungsparameter aufweisen.  
 Zusätzlich sind beide Moleküle von einem Wassermolekül über  
 725 Wasserstoffbrückenbindungen verbrückt (**Abb. 5**). Die Sauerstoffatome der  
 Verbindung **HK1=O** wirken dabei als Akzeptoren, die Sauerstoff(**HK1=O**)-  
 Sauerstoff(<sub>Wasser</sub>) Abstände liegen dabei im Mittel bei Δ≈ 2.83 Å. Dies ist die erste

Wasserstoffbrückenbindung, welche durch eine Röntgenstrukturanalyse in 1,3,2-Benzodiazaborolen bestätigt werden konnte. Der Abstand der P=O Doppelbindung in **HK1=O** beträgt 1.489 Å, was gut mit dem Wert in Triphenylphosphanoxid 1.46(1) Å vergleichbar ist.<sup>[38]</sup>

Wie erwartet verkürzen sich die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen im Molekül, verglichen mit **HK1**, durch die Ausbildung eines Phosphor(V)-Zentrums auf 1.804(3) Å (av.). Die restlichen Bindungen im Molekül liegen im erwarteten Bereich von bekannten 1,3,2-Benzodiazaborolen. Weitere ausgewählte Bindungslängen, sowie die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur für die Verbindungen **HK1=O** sind in Tabelle 1 zu finden.

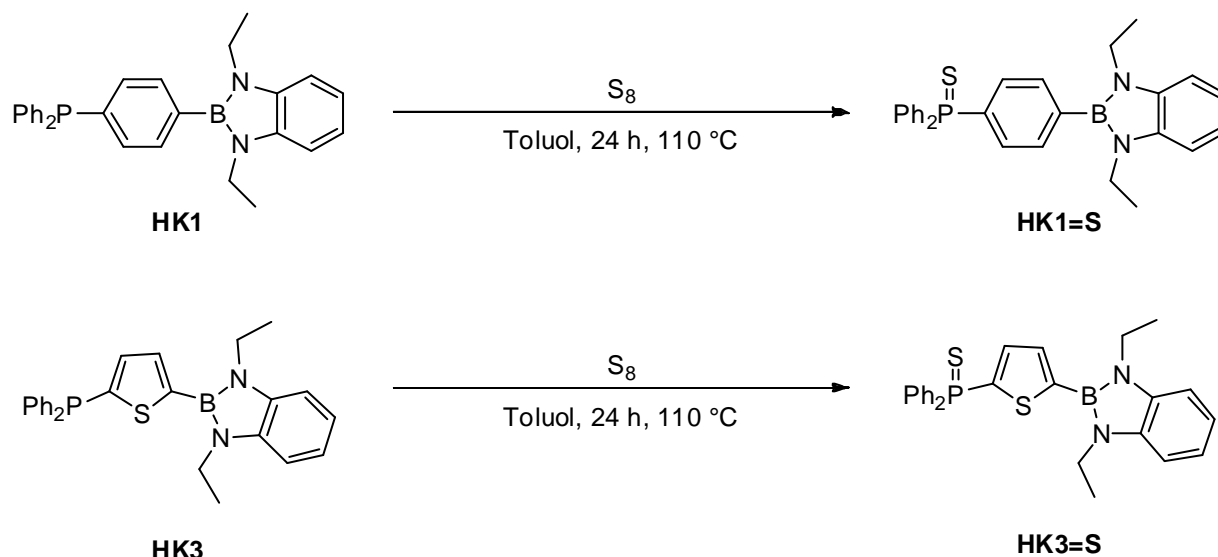
**4.1.3 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1=O** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.574(4)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.403(4)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.452(4)
		1.567			1.406			1.459
B-N	B(1)-N(1)	1.426(2)	C-C	C(12)-C(13)	1.395(4)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.455(4)
		1.441			1.393			1.459
	B(1)-N(2)	1.438(2)		C(13)-C(14)	1.391(4)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.405(4)
		1.441	1.402		1.397			
P-C	P(1)-C(14)	1.808(3)		C(14)-C(15)	1.394(4)		N(2)-C(2)	1.406(4)
		1.833	1.399		1.397			
	P(1)-C(17)	1.801(3)		C(15)-C(16)	1.386(4)	C-C	C(1)-C(2)	1.394(4)
1.833	1.391	1.415						
	P(1)-C(23)	1.802(3)		C(11)-C(16)	1.396(4)			
		1.834			1.406			
P=X	P(1)-O(1)	1.489(2)						
		1.499						

#### 4.1.4 Darstellung und Eigenschaften der Phosphorsulfide **HK1=S** und **HK3=S**

Die Synthese der Phosphorsulfide **HK1=S** und **HK3=S** gelang in 53 bzw. 34% Ausbeute durch die Umsetzung der Verbindungen **HK1** und **HK3** mit elementarem Schwefel in siedendem Toluol.

745



4.1.4 Abb. 1: Darstellung von **HK1=S** und **HK3=S**

Die moderaten Ausbeuten erklären sich mit der aufwendigen Aufarbeitung. Diese ist notwendig um das Produkt von Resten des elementaren Schwefels zu trennen. Schwefel geht in vielen organischen Lösungsmitteln neben den beiden Produkten in Lösung und konnte nur durch die Extraktion des Rohproduktes mit *n*-Pentan abgetrennt werden. Dabei geht im Falle von **HK3=S**, welches in *n*-Pentan besser löslich ist, weit mehr Produkt verloren als im Falle von **HK1=S**.

750

Die chemischen Verschiebungen <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale betragen δ= 28.9 ppm für **HK1=S** und δ= 25.7 ppm für **HK3=S** und stimmen gut mit sonst beobachteten chemischen Verschiebungen für phenyl- bzw. thienylsubstituierten 1,3,2-Benzodiazaborolen überein.<sup>[19,33]</sup>

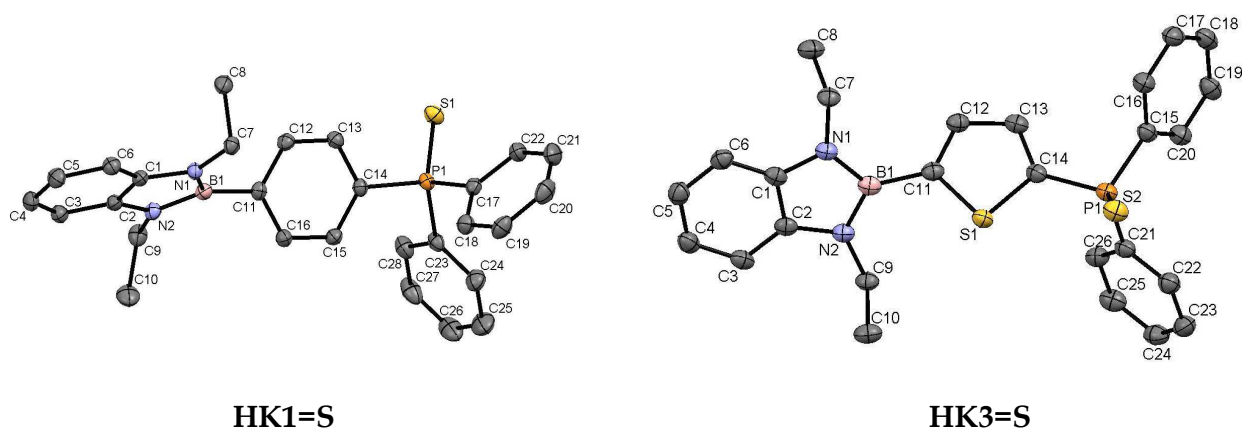
755

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden Resonanzen bei δ= 43.4 ppm für **HK1=S** und δ= 33.2 ppm für **HK3=S** beobachtet. Der Wert für **HK1=S** ist sehr gut vergleichbar mit dem Triphenylphosphorsulfid, welches bei δ=42.5 ppm absorbiert.<sup>[39]</sup> Über ein zu **HK3=S** analoges Thienyldisphenylphosphorsulfid wurde bislang nicht berichtet.

760



Von beiden Verbindungen konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden (Abb. 2).



4.1.4 Abb. 2: Strukturen von **HK1=S** (*links*) und **HK3=S** (*rechts*) im Kristall.

Die Bindungsparameter beider Verbindungen befinden sich in enger Übereinstimmung mit denen bekannter 2-Aryl-1,3,2-benzodiazaborolen. Die Diphénylphosphanyl-sulfidgruppen weisen keine strukturellen Besonderheiten auf. So ist die Phosphor-Schwefel-Bindung (**HK1=S** 1.960(4) Å; **HK3=S** 1.957(4) Å) in beiden Verbindungen sehr gut vergleichbar mit der Phosphor-Schwefel-Bindung im Triphenylphosphansulfid (1.950(3) Å).<sup>[40]</sup>

Weitere ausgewählte Bindungslängen sowie die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur für die Verbindungen **HK1=S** und **HK3=S** sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt.

775

**4.1.4 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1=S** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.567(2) <i>1.567</i>	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.406(2) <i>1.405</i>	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.458(1) <i>1.459</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.438(2) <i>1.441</i>	C-C	C(12)-C(13)	1.387(2) <i>1.393</i>	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.460(1) <i>1.459</i>
	B(1)-N(2)	1.432(2) <i>1.441</i>		C(13)-C(14)	1.398(2) <i>1.399</i>	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.399(1) <i>1.397</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.816(1) <i>1.841</i>		C(14)-C(15)	1.400(2) <i>1.399</i>		N(2)-C(2)	1.395(1) <i>1.397</i>
	P(1)-C(17)	1.815(1) <i>1.843</i>		C(15)-C(16)	1.392(2) <i>1.390</i>	C-C	C(1)-C(2)	1.407(2) <i>1.414</i>
	P(1)-C(23)	1.813(1) <i>1.843</i>		C(11)-C(16)	1.402(2) <i>1.406</i>			
P=X	P(1)-S(1)	1.9595(4) <i>1.978</i>						

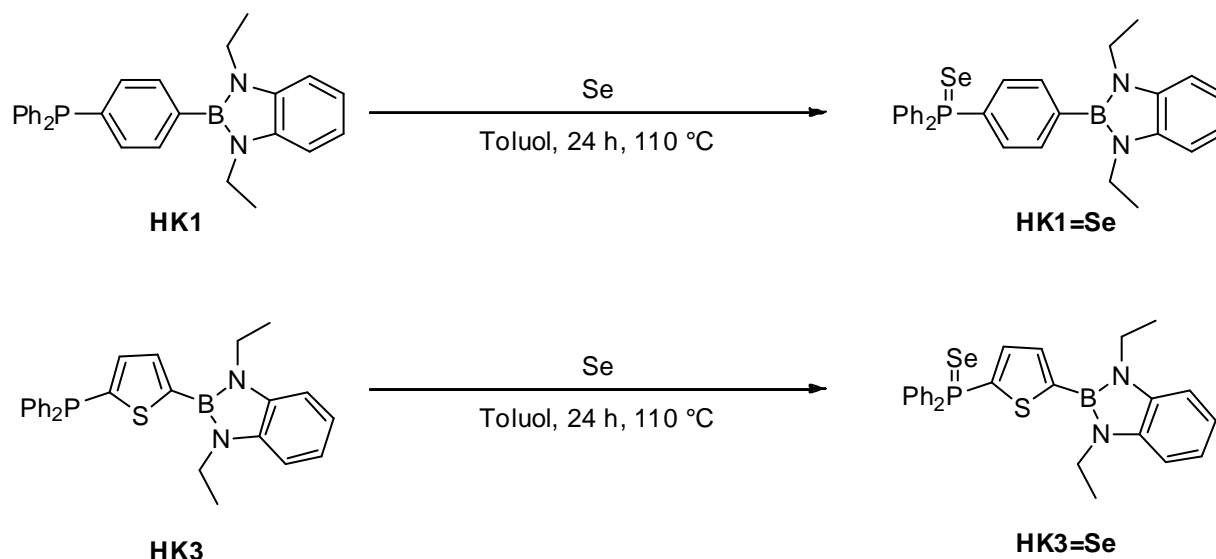
**4.1.4 Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK3=S** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.561(3) <i>1.557</i>	Aryl- brücke	S(1)-C(11)	1.727(2) <i>1.745</i>	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.465(3) <i>1.458</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.429(3) <i>1.440</i>	S-C	S(1)-C(14)	1.728(2) <i>1.740</i>	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.468(3) <i>1.460</i>
	B(1)-N(2)	1.435(3) <i>1.440</i>	C-C	C(11)-C(12)	1.373(3) <i>1.379</i>	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.399(3) <i>1.396</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.798(2) <i>1.817</i>		C(12)-C(13)	1.418(3) <i>1.418</i>		N(2)-C(2)	1.400(3) <i>1.397</i>
	P(1)-C(15)	1.818(2) <i>1.842</i>		C(13)-C(14)	1.373(3) <i>1.375</i>	C-C	C(1)-C(2)	1.409(3) <i>1.414</i>
	P(1)-C(21)	1.813(2) <i>1.842</i>						
P=X	P(1)-S(2)	1.957(1) <i>1.974</i>						

#### 4.1.5 Darstellung und Eigenschaften der Phosphanselenide **HK1=Se** und **HK3=Se**

780

Die Synthese der Phosphanselenide **HK1=Se** und **HK3=Se** gelang in 96.5 bzw. 90% Ausbeute durch die heterogene Reaktion von **HK1** und **HK3** mit schwarzem Selen in siedendem Toluol.



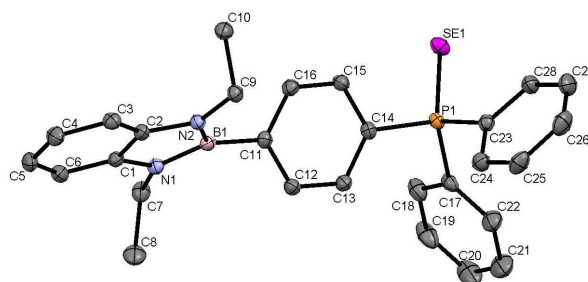
4.1.5 Abb. 1: Darstellung der Verbindungen **HK1=Se** und **HK3=Se**.

785 Diese exzellenten Ausbeuten sind durch die fehlende Notwendigkeit einer aufwendigen Aufreinigung möglich. So fallen die Verbindungen nach einem Tag in siedendem Toluol, Filtration und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farblose Feststoffe an.

Die chemischen Verschiebungen der Signale im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum betragen  $\delta = 27.7$  ppm für **HK1=Se** und  $\delta = 25.8$  ppm für **HK3=Se**. Hier fällt auf, dass verglichen mit allen anderen bisher diskutierten Verbindungen die Signale eine leichte Verschiebung zu hohem Feld erfahren.

795 Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale beider Verbindungen von  $^{79}\text{Se}$ -Satelliten begleitet. Dabei gibt die Verbindung **HK1=Se** zu einem Signal bei  $\delta = 35.4$  ppm ( $^1J_{\text{P,Se}} = 727.58$  Hz) und **HK3=Se** zu einem zu einem Signal bei  $\delta = 21.6$  ppm ( $^1J_{\text{P,Se}} = 763.47$  Hz) Anlass, die gut mit den Resonanzen für Triphenylphosphanselenid von  $\delta = 35.9$  ppm ( $^1J_{\text{P,Se}} = 732$  Hz) und für Diphenyl-2-thienylphosphanselenid von  $\delta = 20.6$  ppm ( $^1J_{\text{P,Se}} = 743$  Hz) übereinstimmen.<sup>[41,42]</sup>

Die Verbindung **HK1=Se** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse vollständig  
 800 charakterisiert werden (**Abb. 2**).



**HK1=Se**

**4.1.5 Abb. 2:** Molekülstruktur von **HK1=Se** im Kristall.

Dabei können wiederum in der 1,3,2-Benzodiazaborole keine signifikanten  
 Abweichungen zu bereits bekannten 2-Aryl-1,3,2-Benzodiazaborole gefunden  
 werden.<sup>[33]</sup> Der Bor-Kohlenstoff-Abstand wurde mit 1.570(2) Å bestimmt. Auch die  
 805 Bindungsparameter der Diphenylselenophosphanyl-Gruppe liegen in guter  
 Übereinstimmung zu denen des Triphenylphosphanselenids. So weicht der  
 Phosphor-Selenabstand in **HK1=Se** mit 2.115(4) Å nur unwesentlich von dem für das  
 Triphenylphosphanselenid berichteten Abstand von 2.106(1) Å ab.<sup>[43]</sup>

Weitere ausgewählte Bindungslängen, sowie die Ergebnisse der energieoptimierten  
 810 berechneten Struktur für die Verbindungen **HK1=Se** sind in Tabelle 1 zu finden.

Die Umsetzung von **HK1** und **HK3** mit elementarem Tellur lieferte keine definierten  
 Reaktionsprodukte. Auf weiterführende Syntheseveruche der Tellur-Analoga  
 wurde, nach Ausbleiben von Lumineszenzeigenschaften der Selen-Verbindungen  
 (vgl. **4.2.7**), verzichtet.

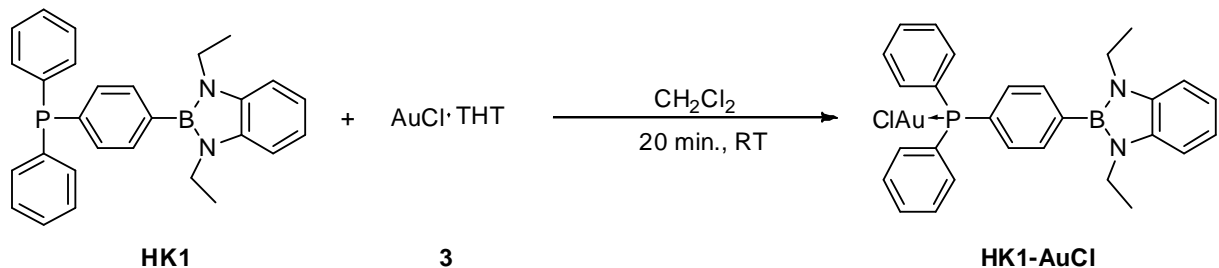
815

**4.1.5 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1=Se** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.570(2)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.402(2)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.461(2)
		<i>1.567</i>			<i>1.407</i>			<i>1.459</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.431(2)	C-C	C(12)-C(13)	1.396(2)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.463(2)
		<i>1.441</i>			<i>1.390</i>			<i>1.459</i>
	B(1)-N(2)	1.434(2)		C(13)-C(14)	1.400(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.395(2)
		<i>1.441</i>			<i>1.399</i>			<i>1.397</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.820(1)		C(14)-C(15)	1.398(2)		N(2)-C(2)	1.399(2)
		<i>1.842</i>			<i>1.398</i>			<i>1.397</i>
	P(1)-C(17)	1.814(1)		C(15)-C(16)	1.384(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.410(2)
		<i>1.844</i>			<i>1.393</i>			<i>1.414</i>
P=X	P(1)-C(23)	1.814(1)		C(11)-C(16)	1.404(2)			
		<i>1.844</i>			<i>1.405</i>			
	P(1)-Se(1)	2.115(4)						
		<i>2.138</i>						

#### 4.1.6 Darstellung und Eigenschaften des Gold(I)-Komplexes HK1-AuCl

820 Die Darstellung des Gold(I)-Komplexes erfolgte durch die Umsetzung von **HK1** und Gold(I)-tetrahydrothiophen Chlorid (**3**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

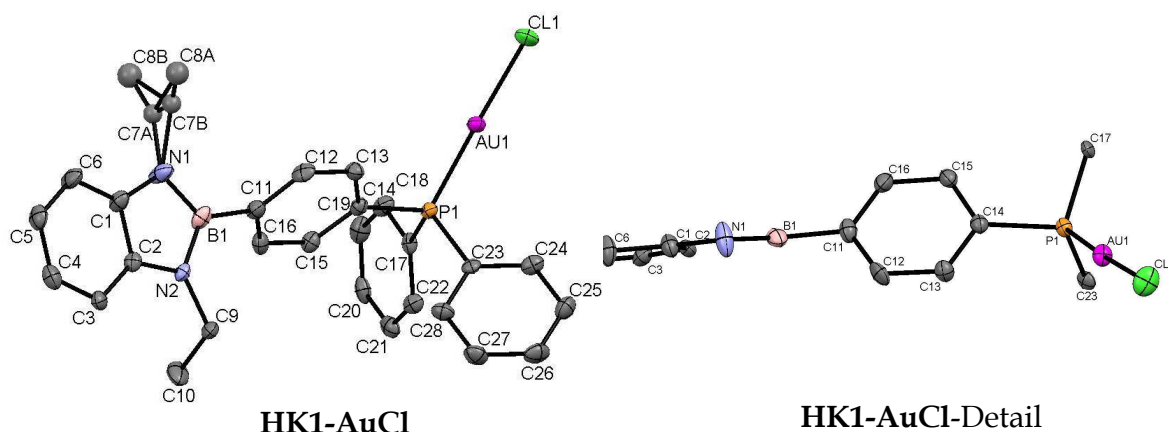


4.1.6 Abb. 1: Synthese von des Gold(I)-Komplexes **HK1-AuCl**.

Wie auch andere Verbindungen dieser Reihe konnte **HK1-AuCl** durch Zugabe von *n*-Pentan aus konzentrierten Dichlormethanlösungen ausgefällt und somit aufgereinigt werden. Zur vollständigen Abtrennung des freigesetzten Tetrahydrothiophens wurde das Rohprodukt über Nacht im Vakuum bei 60°C getrocknet. Das Produkt konnte in 53 % Ausbeute nach Kristallisation aus einer 1:2 (v/v) Dichlormethan/ *n*-Pentan Mischung gewonnen werden. Die Verbindung **HK1-AuCl** stellt dabei den ersten Übergangsmetallkomplex mit einem Benzodiazaborolfragment da, welcher auf seine Lumineszenzeigenschaften untersucht wurde.

835 Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt **HK1-AuCl** eine chemische Verschiebung von  $\delta = 33.5$  ppm, die mit jener im bekannten Triphenylphosphangold(I)-chlorid **6** bei  $\delta = 32.5$  ppm gut vergleichbar ist.<sup>[44]</sup> Im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt der Komplex zu einem Signal bei  $\delta = 29.1$  ppm Anlass. So nimmt die Ausbildung des Komplexes keinen Einfluss auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung (vgl.  $\delta^{11}\text{B}$  in **HK1**  $\delta = 29.6$  ppm) im NMR-Spektrum.

Einkristalle der Verbindung **HK1-AuCl** wurden ebenfalls aus obiger Mischung gewonnen (**Abb. 2**).



840

**4.1.6 Abb. 2:** Molekülstruktur **HK1-AuCl** im Einkristall.

845

Wieder sind die Bindungsparameter innerhalb der 1,3,2-Benzodiazaboroleinheit ohne Besonderheiten. Eine der Ethylgruppen ist fehlgeordnet. Die Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen sind mit ca. 1.818(4) Å kürzer als die vergleichbaren Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen in **HK1** (1.835(2) Å) und entsprechen jenen im Triphenylphosphangold(I)chlorid **6** (ca. 1.82 Å).<sup>[45]</sup> Der Phosphor-Gold-Abstand in **6** ist mit 2.279(3) Å länger als jener in **HK1-AuCl** mit 2.225(1) Å.<sup>[45]</sup>

Weitere ausgewählte Bindungslängen sowie die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur für die Verbindungen **HK1-AuCl** sind in Tabelle 1 zu finden.

850

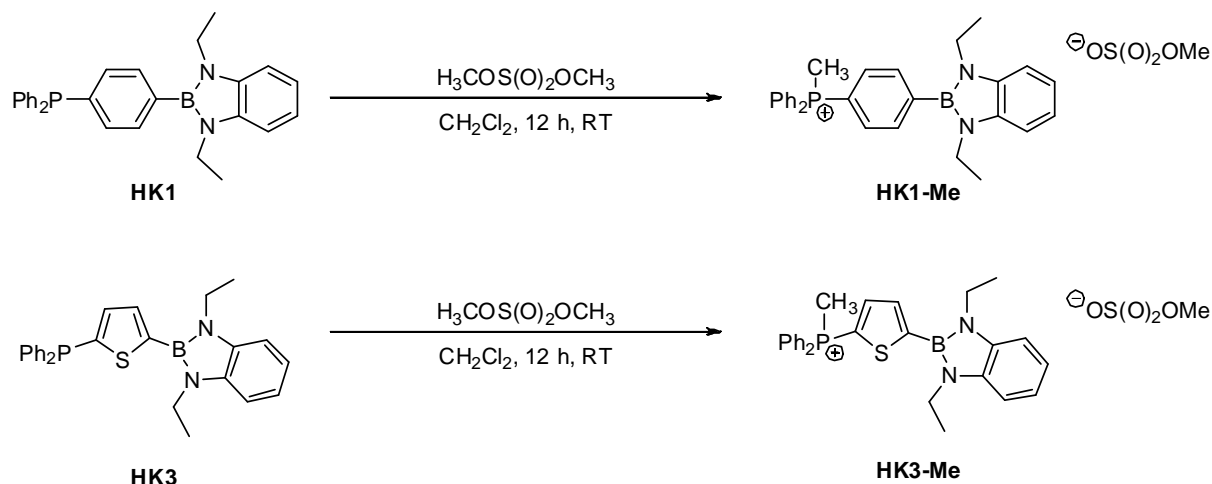
**4.1.6 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1-AuCl** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.570(5)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.397(5)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.440(7)
		<i>1.568</i>			<i>1.405</i>			<i>1.459</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.431(5)	C-C	C(12)-C(13)	1.395(5)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.450(4)
		<i>1.440</i>			<i>1.392</i>			<i>1.459</i>
	B(1)-N(2)	1.421(5)		C(13)-C(14)	1.397(5)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.398(4)
		<i>1.440</i>			<i>1.399</i>			<i>1.440</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.816(4)		C(14)-C(15)	1.403(5)		N(2)-C(2)	1.394(4)
		<i>1.837</i>			<i>1.400</i>	<i>1.440</i>		
	P(1)-C(17)	1.818(4)		C(15)-C(16)	1.394(5)	C-C	C(1)-C(2)	1.408(5)
		<i>1.839</i>			<i>1.391</i>			<i>1.414</i>
	P(1)-C(23)	1.822(4)		C(11)-C(16)	1.399(5)			
		<i>1.839</i>			<i>1.406</i>			
P-X	P(1)-Au(1)	2.225(1)						
		<i>2.290</i>						



### 4.1.7 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindungen HK1-Me und HK3-Me

Für die Methylierung der Phosphane **HK1** und **HK3** wurde Dimethylsulfat eingesetzt.



4.1.7 Abb. 1: Darstellung der Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me**.

Beide Reaktionen sind nach 12 Stunden nahezu quantitativ abgeschlossen, wonach die Rohprodukte durch die Zugabe von *n*-Pentan ausgefällt werden. Der eingesetzte Überschuss von Dimethylsulfat wird durch Waschen mit *n*-Pentan abgetrennt. Man erhält die analysenreine Produkte nach Kristallisation aus Dichlormethan/ *n*-Alkan

Die Ausbildung des Phosphoniumzentrums kann anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums gezeigt werden, wo die betreffende Methylgruppe eine charakteristische Phosphor-Wasserstoff-Kopplung aufweist. So wird die Methylgruppe in **HK1-Me** als Dublett bei  $\delta = 3.15$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{P,H} = 13.2$  Hz beobachtet. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen, welche für das Methyltriphenylphosphoniumbromid **7** berichtet werden ( $\delta = 3.27$  ppm;  $^2J_{P,H} = 13.3$  Hz).<sup>[46]</sup>

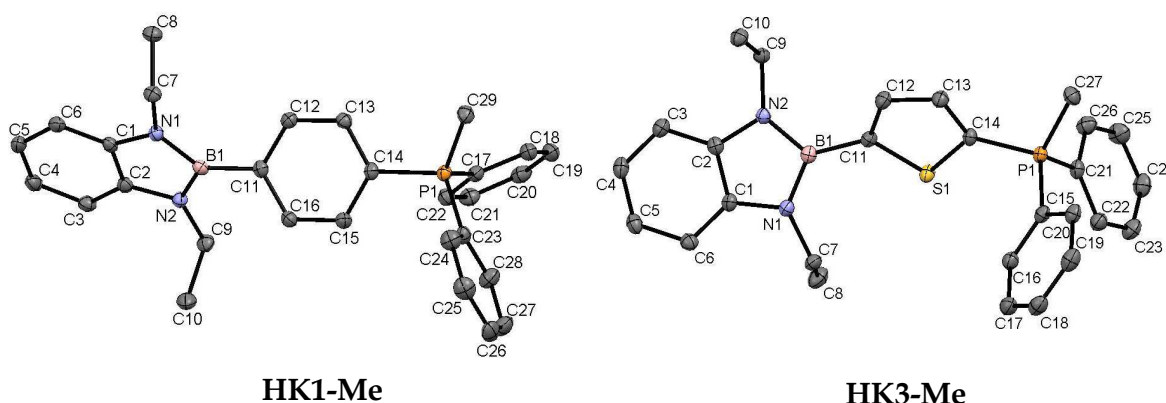
Im Salz **HK3-Me** zeigt das Dublett der phosphorgebundenen Methylgruppe eine chemische Verschiebung von  $\delta = 3.12$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{P,H} = 13.5$  Hz. Dieser Befund ist konsistent mit den NMR-Daten für **HK1-Me** und das Phenacyl(diphenyl)(2-thienyl)phosphoniumbromid **8** ( $\delta = 3.64$  ppm;  $^2J_{P,H} = 12$  Hz).<sup>[47]</sup>

Die phosphorgebundenen Methylgruppen geben sich in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren jeweils durch ein Dublett zu erkennen (**HK1-Me**:  $\delta = 9.8$  ppm;  $^1J_{\text{P,C}} = 57.87$  Hz) (**HK3-Me**:  $\delta = 11.15$  ppm;  $^1J_{\text{P,C}} = 59.10$  Hz).

Obwohl Dimethylsulfat ein elektrophiles Methylierungsmittel darstellt, kann keine Reaktion an der elektronenreichen Benzodiazaborolylgruppe festgestellt werden. **HK1-Me** weist eine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = 28.8$  ppm und **HK3-Me** eine von  $\delta = 25.4$  ppm auf. Diese sind typische chemische Verschiebungen für phenyl- bzw. thienylsubstituierte 1,3,2-Benzodiazaborole.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **HK1-Me** wird ein Singulett bei  $\delta = 22.1$  ppm beobachtet, was gut mit jenem in Triphenylmethylphosphoniumiodid **9** ( $\delta = 21.50$  ppm) übereinstimmt.<sup>[48]</sup>

Die Verbindung **HK3-Me** gibt sich im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei  $\delta = 15.1$  ppm zu erkennen. Von beiden Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden indem konzentrierte Dichlormethan-Lösungen mit einem *n*-Alkan überschichtet wurden (**Abb. 2**).



4.1.7 **Abb. 2:** Strukturen der Kationen von **HK1-Me** und **HK3-Me** im Kristall.

Die Bildungsparameter beider Verbindungen sind gut untereinander vergleichbar und weichen nicht signifikant voneinander ab. Auch der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand zur Methylgruppe ist, mit  $1.793$  Å in **HK1-Me** und  $1.792$  Å für **HK3-Me**, sehr ähnlich und stimmen mit jenem im Triphenylmethylphosphoniumtetrachlorocuprat **10** ( $1.790(2)$  Å) überein.<sup>[49]</sup> Die Ausbildung der Phosphonium-Gruppe in beiden Verbindungen führt zu einer Verkürzung aller Phosphor-Kohlenstoffabstände. Vergleicht man die betreffenden

durchschnittlichen Phosphor-Kohlenstoff-Abstände in **HK1**  $\approx 1.834$  Å gegenüber  $\approx 1.795$  Å **HK1-Me**, bzw. **HK3**  $\approx 1.831$  Å gegenüber  $\approx 1.791$  Å in **HK3-Me**, so verkürzen sich die Abstände in beiden Verbindungen durch die Ausbildung des Phosphoniumzentrums um etwa 2%. Das Phosphoratom ist jeweils tetraedrisch koordiniert, was an der Spanne der Bindungswinkel (C(X)-P(1)-C(Y)) von  $107.27^\circ$  bis  $111.59^\circ$  ersichtlich ist.

Auf die Bor-Kohlenstoff-Bindung zum verbrückenden Aryl-System hat die Ausbildung des Phosphonium-Zentrums keine Auswirkungen. Die betreffenden Abstände unterscheiden sich in beiden Verbindungen nur minimal von denen der Ausgangsverbindungen (**HK1-Me**: B(1)-C(11):  $1.565(2)$  Å; **HK3-Me**: B(1)-C(11):  $1.562(2)$  Å).

Weitere ausgewählte Bindungslängen sowie die Ergebnisse der energieoptimierten berechneten Struktur für die Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me** sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zu finden.

910 **4.1.7 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK1-Me** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.566(2)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.403(2)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.462(1)
		<i>1.572</i>			<i>1.409</i>			<i>1.460</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.434(2)	C-C	C(12)-C(13)	1.391(2)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.464(2)
		<i>1.437</i>			<i>1.388</i>			<i>1.461</i>
	B(1)-N(2)	1.440(2)	C(13)-C(14)	C(13)-C(14)	1.398(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.399(1)
		<i>1.437</i>			<i>1.404</i>			<i>1.400</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.790(1)	C(14)-C(15)	C(14)-C(15)	1.397(2)	N(2)-C(2)	N(2)-C(2)	1.396(2)
		<i>1.805</i>			<i>1.401</i>			<i>1.399</i>
	P(1)-C(17)	1.798(1)	C(15)-C(16)	C(15)-C(16)	1.384(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.413(2)
		<i>1.812</i>			<i>1.391</i>			<i>1.412</i>
	P(1)-C(23)	1.798(1)	C(11)-C(16)	C(11)-C(16)	1.405(2)			
		<i>1.812</i>			<i>1.406</i>			
	P(1)-C(29)	1.793(1)						
		<i>1.823</i>						

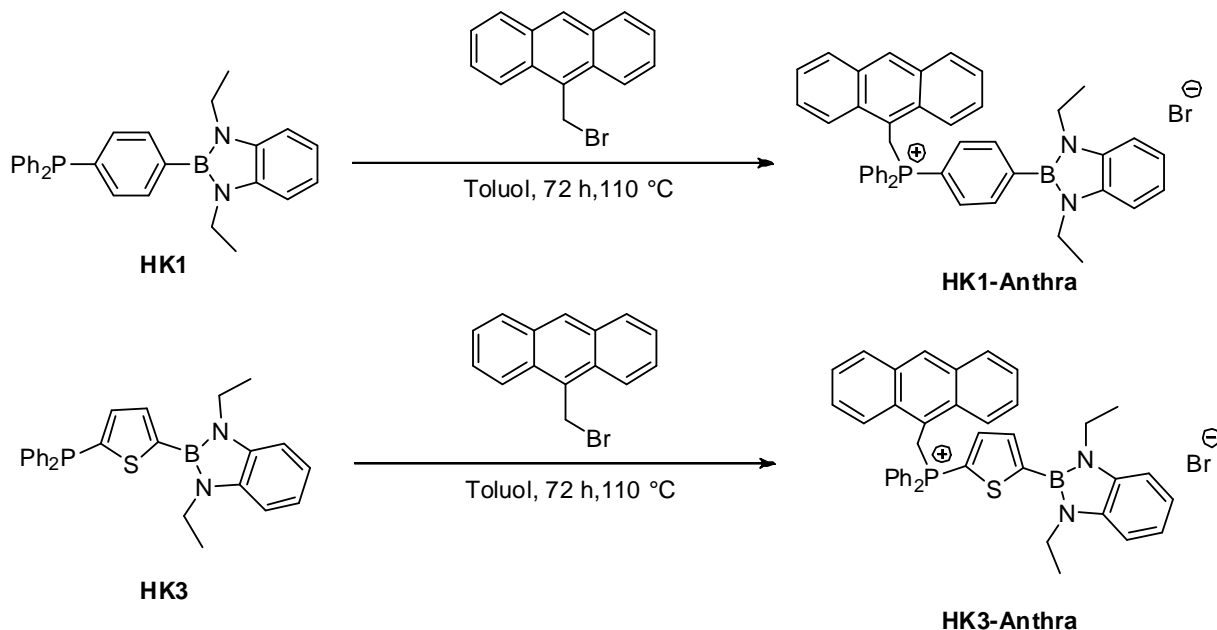
**4.1.7 Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK3-Me** in Å (berechnete Abstände sind in kursiv angegeben).

B-C	B(1)-C(11)	1.5316(2)	Aryl- brücke	S(1)- C(11)	1.723(1)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.470(2)
		<i>1.563</i>			<i>1.742</i>			<i>1.461</i>
B-N	B(1)-N(1)	1.433(2)	S-C	S(1)- C(14)	1.723(1)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.459(2)
		<i>1.436</i>			<i>1.747</i>			<i>1.461</i>
	B(1)-N(2)	1.4314(2)	C-C	C(11)-C(12)	1.381(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.401(2)
		<i>1.435</i>			<i>1.383</i>			<i>1.399</i>
P-C	P(1)-C(14)	1.775(1)	C(12)-C(13)	C(12)-C(13)	1.410(3)	N(2)-C(2)	N(2)-C(2)	1.496(2)
		<i>1.778</i>			<i>1.412</i>			<i>1.398</i>
	P(1)-C(15)	1.797(1)	C(13)-C(14)	C(13)-C(14)	1.378(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.408(2)
		<i>1.812</i>			<i>1.381</i>			<i>1.412</i>
	P(1)-C(21)	1.802(1)						
		<i>1.811</i>						
P=X	P(1)-C(27)	1.792(1)						
		<i>1.821</i>						

915

### 4.1.8 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumbromide **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra**

Die Umsetzung von 9-Brommethyl-anthracen mit den betreffenden Phosphanen führte in siedendem Toluol zu den Phosphoniumsalzen **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra**, die aus der Reaktionslösung NMR-rein ausfallen.



920

4.1.8 Abb. 1: Synthese der Salze **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra**.

Dabei konnte in beiden Fällen ein nahezu quantitativer Umsatz beobachtet werden. So wurden **HK1-Anthra** in 90% und **HK3-Anthra** in 94% Ausbeute als beige gefärbte Pulver isoliert. Wie alle hier vorgestellten Arylmethylphosphoniumsalze sind die Verbindungen unlöslich in Lösungsmitteln wie z. B. *n*-Pentan und Benzol, wenig löslich in Chloroform und Dichlormethan und gut löslich in stark polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril und Dimethylsulfoxid.

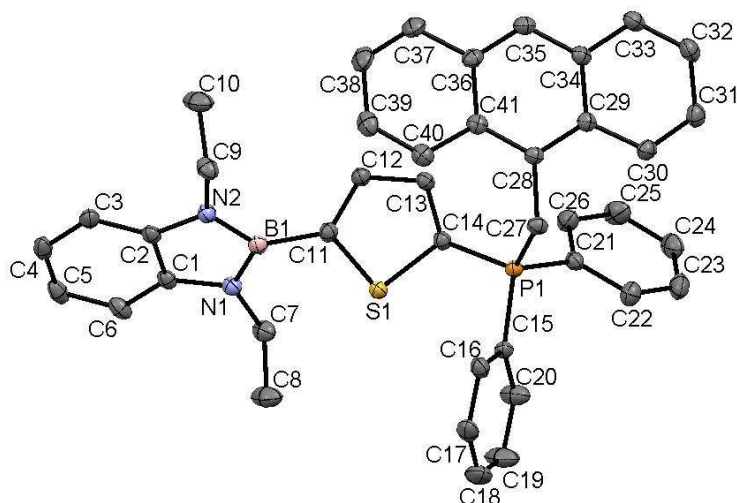
925

Die Ausbildung des Phosphonium-Zentrums kann anhand der Phosphor-Wasserstoff-Kopplung der Wasserstoffatome der Methylenbrücke im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gezeigt werden. Diese werden in **HK1-Anthra** als Dublett bei  $\delta = 6.21$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{P,H}} = 14.0$  Hz registriert. Im Fall von **HK3-Anthra** kann ein Dublett bei  $\delta = 6.39$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{P,H}} = 14.1$  Hz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

930

In den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen geben sich die Kohlenstoffatome der Methylenbrücken jeweils durch ein Dublett bei hohem Feld zu erkennen

935 (**HK1-Anthra**:  $\delta=25.9$  ppm;  $^1J_{P,C}= 46.6$  Hz; **HK3-Anthra**:  $\delta= 27.7$  ppm;  $^1J_{P,C}= 50.5$  Hz).  
 Dabei werden die Signale im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum verglichen mit den  
 Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me** um je  $\Delta\delta\approx 15$  ppm zu tiefem Feld verschoben.  
 Die chemischen Verschiebungen der Signale im  $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrum betragen  
 $\delta= 28.2$  ppm für **HK1-Anthra** und  $\delta= 26.2$  ppm für **HK3-Anthra**.  
 940 In den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra** werden Singulett  
 bei  $\delta= 20.0$  ppm und bei  $\delta= 14.4$  ppm beobachtet. Vom Phosphonium-Salz  
**HK3-Antha** konnten Einkristalle erhalten werden, welche für die  
 Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (**Abb. 2**).



4.1.8 **Abb. 2:** Struktur von **HK3-Anthra** im Einkristall.

945 Die Bindungsparameter in **HK3-Anthra** können gut mit denen in **HK3-Me**  
 verglichen werden, da beide über eine Thiophenbrücke und eine Phosphonium-  
 Gruppe verfügen. Dabei ist die Kohlenstoff-Phosphorbindung P(1)-C(27) in  
**HK3-Anthra** ( $1.820(2)$  Å) etwas länger als die restlichen Phosphor-Kohlenstoff-  
 Bindungen ( $1.767(2)$ -  $1.790(2)$  Å), während in **HK3-Me** alle Kohlenstoff-  
 950 Phosphorabstände gleich waren. Diese Bindungsstreckung kann mit dem  $sp^3$ -  
 Charakter von C27 erklärt werden. Wieder wird das Phosphoratom tetraedrisch  
 koordiniert, was sich durch die Spanne der Bindungswinkel C(X)-P(1)-C(Y) von  
 $107.5$ - $110.9^\circ$  ausdrückt. Der Bor-Kohlenstoffabstand ist mit  $1.554(2)$  Å im  
 Erwartungsbereich.

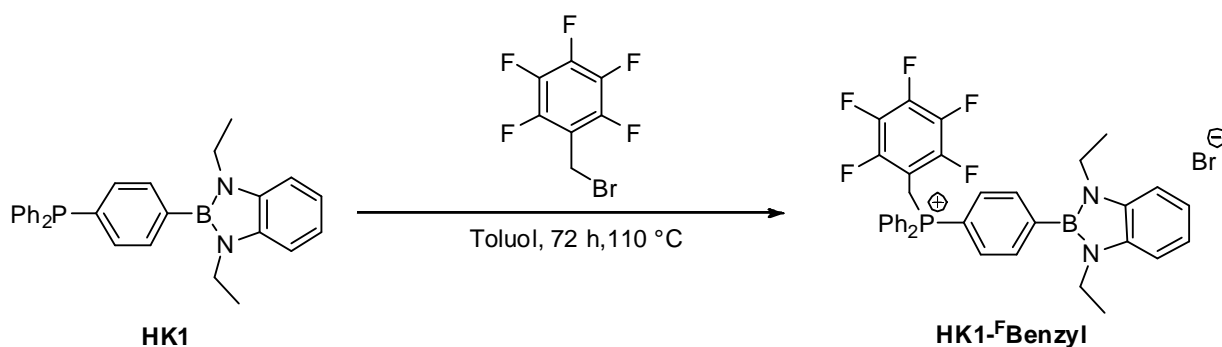
955 Weitere ausgewählte Bindungslängen für die Verbindungen **HK3-Anthra** sind in Tabelle 1 zu finden.

**4.1.8 Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen in **HK3-Anthra** (in Å).

B-C	B(1)-C(11)	1.554(2)	Aryl- brücke	S(1)- C(11)	1.712(2)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.462(2)
B-N	B(1)-N(1)	1.429(2)	S-C	S(1)- C(14)	1.724(2)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.458(2)
	B(1)-N(2)	1.429(2)	C-C	C(11)-C(12)	1.382(2)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.396(2)
P-C	P(1)-C(14)	1.767(2)		C(12)-C(13)	1.409(2)		N(2)-C(2)	1.395(2)
	P(1)-C(15)	1.788(2)		C(13)-C(14)	1.383(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.412(2)
	P(1)-C(21)	1.790(2)						
	P(1)-C(27)	1.820(2)						

### 4.1.9 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung **HK1-FBenzyl**

Die Alkylierung von **HK1** mit Brommethylpentafluorbenzol in siedendem Toluol liefert das Phosphoniumsalz **HK1-FBenzyl** als NMR-reinen Feststoff in 86% Ausbeute.



4.1.9 Abb. 1: Darstellung von **HK1-FBenzyl**

Die Protonen der Methylenbrücke werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch ein Dublett bei  $\delta = 5.80$  ppm mit einer Phosphor-Wasserstoff-Kopplung von  $^2J_{\text{P,H}} = 13.9$  Hz ausgewiesen. Verglichen mit der später diskutierten Verbindung **HK1-Benzyl** ist das Protonen-Signal leicht ( $\Delta\delta = 0.35$  ppm) tieffeld verschoben. Verglichen mit dem Pentafluorobenzyltriphenyl-phosphoniumbromid **11** ist dieser Wert jedoch unauffällig ( $\delta = 5.30$  ppm,  $^2J_{\text{P,H}} = 14.1$  Hz).<sup>[50]</sup>

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke Anlass zu einem Dublett bei  $\delta = 22.0$  ppm ( $^1J_{\text{P,C}} = 51.38$  Hz) aufweist. Im Gegensatz hierzu ist die entsprechende Resonanz in der später diskutierten Verbindung **HK1-Benzyl** um  $\Delta\delta = 8.9$  ppm zu hohem Feld verschoben.

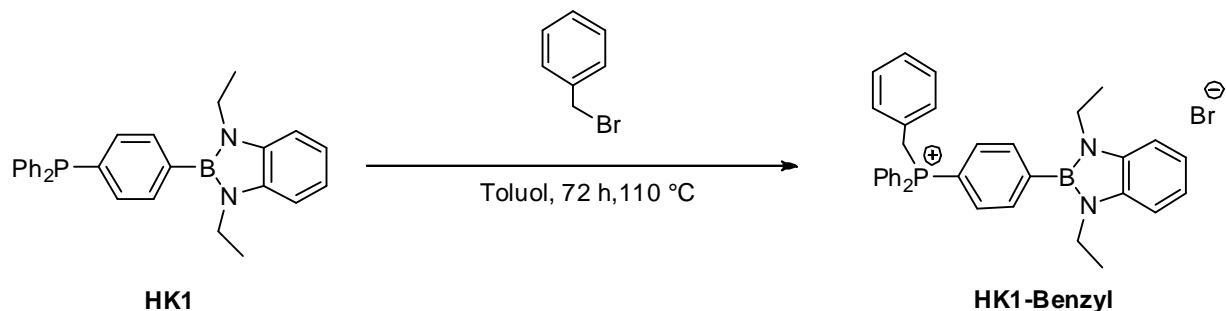
Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale, bei  $\delta = -135.87$ ,  $-151.06$  und  $-166.01$  ppm, detektiert, deren chemische Verschiebungen gut mit denen, von Pentafluorobenzyltriphenyl-phosphoniumbromid **11** vergleichbar sind.<sup>[50]</sup>

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Salzes zeigt ein Singulett bei  $\delta = 27.7$  ppm. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **HK1-FBenzyl** ist durch ein Singulett bei  $\delta = 22.9$  ppm charakterisiert. Verglichen mit der Verbindung **HK1-Benzyl** ist der Unterschied der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen jedoch nicht signifikant.



#### 4.1.10 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung HK1-Benzyl

Die Verbindung **HK1-Benzyl** entsteht bei der Behandlung **HK1** mit Benzylbromid in siedendem Toluol. Dabei fällt das Phosphoniumsalz, NMR-rein in 78 % Ausbeute, als farbloser Niederschlag an.



4.1.10 Abb. 1: Synthese von **HK1-Benzyl**.

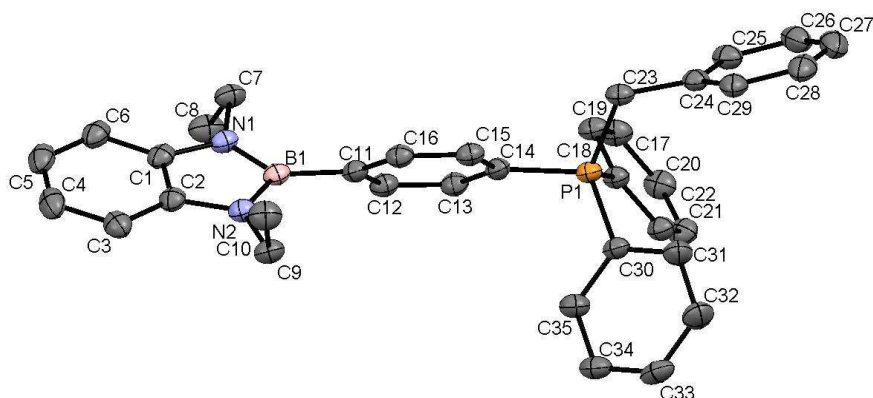
Das Salz **HK1-Benzyl** ist in Chloroform, Dichlormethan und Acetonitril gut, in Benzol wenig und in *n*-Pentan unlöslich.

Die Protonen der Methylenbrücke werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Dublett bei  $\delta = 5.45$  ppm ( $^2J_{P,H} = 14.3$  Hz) registriert. Für das analoge Benzyltriphenylphosphoniumchlorid **12** wird eine Resonanz bei  $\delta = 5.42$  ppm ( $^2J_{P,H} = 14.4$  Hz) beobachtet.<sup>[46]</sup>

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird ein Dublett bei  $\delta = 30.1$  ppm ( $^1J_{P,C} = 46.8$  Hz) dem betreffenden Methylen-Kohlenstoffatom der Verbindung zugeordnet. Die Vergleichsverbindung **12** zeigt für das betreffende Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von  $\delta = 30.6$  ppm.<sup>[46]</sup>

Derivat **HK1-Benzyl** weist im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 28.8$  ppm auf, während im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Salzes eine Resonanz bei  $\delta = 23.4$  ppm auftritt.

Aus einer konzentrierten Chloroformlösung konnten bei -5°C zur Röntgenstrukturanalytik geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abb. 2**).



4.1.10 Abb. 2: Struktur von **HK1-Benzyl** im Kristall .

1005 In der Struktur zeigt sich die Bindungslänge P(1)-C(23) mit 1.81 Å signifikant länger als die restlichen Phosphor-Kohlenstoff-Abstände mit ca. 1.79 Å, was den  $sp^3$ -Charakter von C23 widerspiegelt. Das Phosphoratom ist tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel C14-P1-C17 (111.2(2)°), C17-P1-C23 (110.6(2)°) und C23-P1-C30 (114.0(2)°) etwas aufgeweitet sind. Die restlichen Winkel C14-P1-C30 (107.1(2)°), C17-P1-C30 (107.9(2)°) und C14-P1-C23 (106.0(2)°) liegen etwas gestaucht vor. Der Bor-Kohlenstoff-Abstand von 1.564 Å sowie die restlichen Bindungslängen und Winkel innerhalb der Benzodiazaborolyeinheit weisen keine Besonderheiten auf.

1010

Weitere ausgewählte Bindungslängen für die Verbindungen **HK1-Benzyl** sind in Tabelle 1 zu finden.

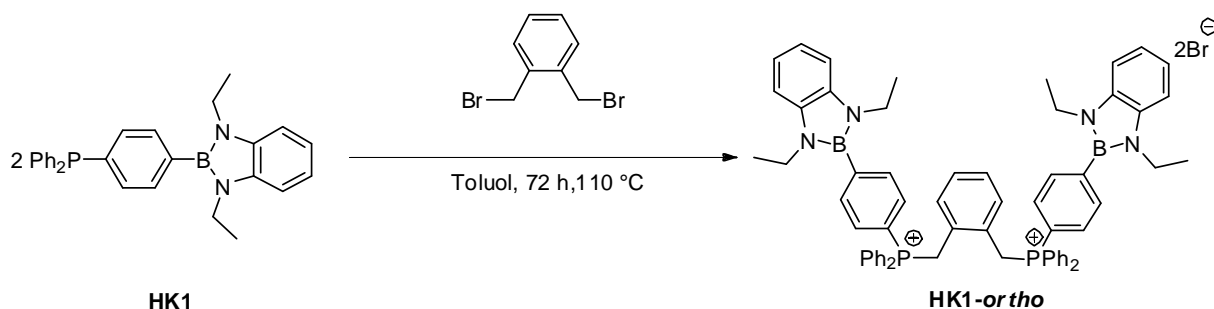
4.1.10 Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen in **HK1-Benzyl** (in Å).

B-C	B(1)-C(11)	1.564(4)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.397(3)	Boroly- einheit	N(1)-C(7)	1.459(3)
B-N	B(1)-N(1)	1.434(3)	C-C	C(11)-C(16)	1.407(3)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.457(3)
	B(1)-N(2)	1.434(3)		C(12)-C(13)	1.396(3)	N-C(aryl)	N(1)-C(1)	1.397(3)
P-C	P(1)-C(14)	1.794(2)		C(13)-C(14)	1.389(3)		N(2)-C(2)	1.394(3)
	P(1)-C(17)	1.795(2)		C(14)-C(15)	1.403(3)	C-C	C(1)-C(2)	1.402(3)
	P(1)-C(23)	1.813(2)		C(15)-C(16)	1.388(3)			
	P(1)-C(30)	1.797(2)						

1015

#### 4.1.11 Darstellung und Eigenschaften der Bisphosphoniumsalzes *HK1-ortho*

Die Synthese des Bisphosphoniumsalzes *HK1-ortho* erfolgte durch Umsetzung von 1,2-Brommethylbenzol mit *HK1* in siedendem Toluol. Dabei fällt *HK1-ortho* aus der Reaktionslösung aus und kann, nach Filtration und Waschen mit Toluol, NMR-rein in 84% Ausbeute erhalten werden.



1020

**4.1.11 Abb. 1:** Synthese des zweifachgeladenen Phosphoniumsalzes *HK1-ortho*

Die Salze mit den Dikationen *HK1-ortho* und *HK1-para* weisen die schlechtest ausgeprägte Löslichkeit in der Reihe der vorgestellten Phosphoniumsalze auf. So konnte ein verwertbares  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur in  $\text{DMSO-d}_6$  gemessen werden. Die vier Protonen der Methylenbrücken geben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett bei  $\delta = 4.60$  ppm ( $^2J_{\text{P,H}} = 15.6$  Hz) Anlass. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Kohlenstoffatome der Methylenbrücken als ein Dublett bei  $\delta = 26.3$  ppm ( $^1J_{\text{P,C}} = 47.5$  Hz) registriert.

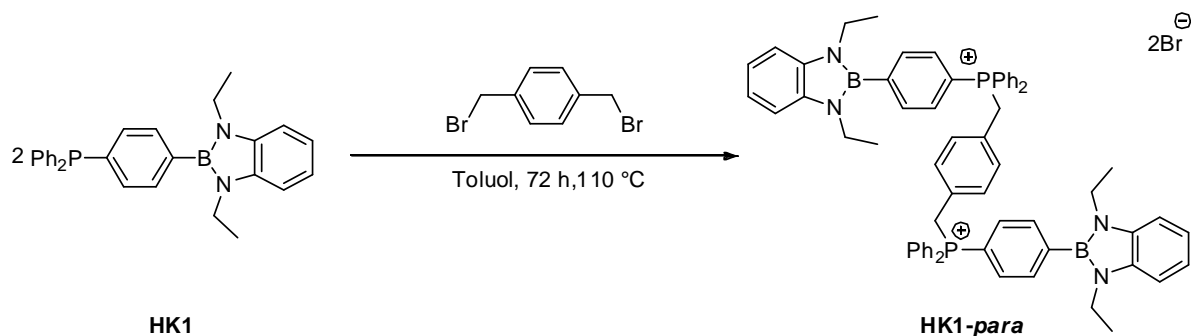
1025

Das  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt nur eine Resonanz bei  $\delta = 29.3$  ppm in  $\text{Benzol-d}_6$ . Eine Probe in  $\text{DMSO-d}_6$  zeigte keinerlei Resonanz im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Signal der Verbindung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\delta = 23.2$  ppm in  $\text{Benzol-d}_6$  verschiebt sich in  $\text{DMSO-d}_6$  nur unwesentlich zu  $\delta = 22.2$  ppm.

1030

#### 4.1.12 Darstellung und Eigenschaften der Bisphosphoniumsalzes **HK1-para**

Die Synthese des para-substituierten Bisphosphoniumsalzes **HK1-para** wurde durch die Umsetzung von 1,4-Brommethyl-benzol mit **HK1** in siedendem Toluol realisiert. Dabei fällt **HK1-para** aus der Reaktionslösung aus und kann, nach Filtration und Waschen mit Toluol, NMR-rein in 90 % Ausbeute erhalten werden.



4.1.12 Abb. 1: Synthese des Phosphoniumsalzes **HK1-para**.

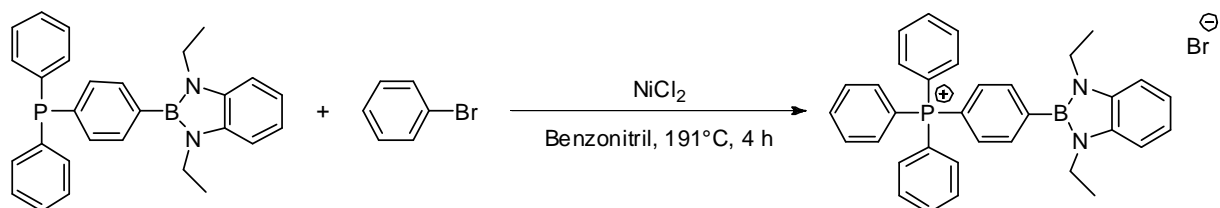
Die Löslichkeit in gängigen deuterierten Lösungsmitteln ist so schlecht, dass ein verwertbares  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur in DMSO- $d_6$  erhalten wurde.

Alle vier Protonen der Methylenbrücke verhalten sich chemisch äquivalent und geben sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch ein Dublett  $\delta = 5.17$  ppm ( $^2J_{\text{P,H}} = 4.6$  Hz) zu erkennen. Bezüglich der Verbindungen **HK1-Benzyl** und **HK1-ortho** liegt die chemische Verschiebung von **HK1-para** zwischen diesen beiden Verbindungen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die paraständigen Kohlenstoffatome der Methylenbrücken als Dublett bei von  $\delta = 27.5$  ppm ( $^2J_{\text{P,C}} = 47.3$  Hz) detektiert und sind damit gut mit dem *ortho*-substituierten Isomer vergleichbar.

Die chemische Verschiebung eines Singuletts im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beträgt  $\delta = 29.0$  ppm. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = 23.2$  ppm zu beobachten. Die spektroskopischen Daten der *ortho*- und *para*-substituierten Verbindungen unterscheiden sich somit nicht signifikant.

### 4.1.13 Darstellung und Eigenschaften der Phosphoniumverbindung HK1-Phenyl



4.1.13 Abb. 1: Darstellung von HK1-Phenyl.

1055

1060

1065

1070

1075

Bei der Darstellung der Verbindung **HK1-Phenyl** wurde analog zu der von GABBAÏ *et al.* publizierten Synthese der Verbindung **XXXVIII** (vgl. 2.4.1) vorgegangen. Zur Kupplung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung war den Einsatz von äquimolaren Mengen wasserfreien Nickel(II)chlorids unerlässlich. Ohne Katalysator sind aromatische C-Halogenbindungen gegenüber tertiären Phosphanen gewöhnlich zu unreaktiv, zumindest findet diese Reaktion ohne den Zusatz von Nickel(II)chlorid nicht statt. Durch die Verwendung des sehr polaren Lösungsmittels Benzonitril kann die Reaktion (zumindest teilweise) in homogener Lösung stattfinden. Dieses Lösungsmittel macht jedoch eine wässrige Aufarbeitung unumgänglich, da sonst mit Nickel(II)chlorid verunreinigtes Rohprodukt erhalten wird.

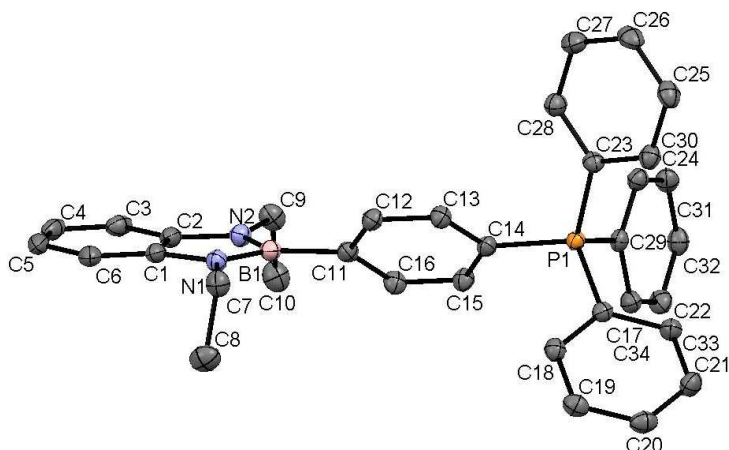
Das Rohprodukt kann nach wässriger Aufarbeitung durch Ausfällen aus Dichlormethan mit *n*-Pentan abgetrennt werden, so dass auch restliches Brombenzol aus dem Rohprodukt gewaschen wird.

Die Verbindung wird in 87% Ausbeute erhalten und zeigt im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal mit der typischen chemischen Verschiebung von  $\delta = 28.0$  ppm. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt **HK1-Phenyl** zu einem Singlett bei  $\delta = 23.1$  ppm Anlass. Diese chemische Verschiebung ist nahezu identisch mit denen, welche für die restlichen methylenverbrückten Phosphoniumsalze gefunden werden.

Aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (**Abb. 2**).

Die bestimmten Kohlenstoff-Phosphor-Kohlenstoff-Winkel (C(X)-P(1)-C(Y)) liegen zwischen  $108.1^\circ$  und  $111.9^\circ$ , so weist die Tetraphenylphosphonium-Einheit die charakteristische tetraedrische Koordination des Phosphoratoms auf. Die Phosphor-

Kohlenstofflängen von 1.787(2)- 1.797(2) Å unterscheiden sich nicht signifikant.



1080

4.1.13 Abb. 2: Die Verbindung HK1-Phenyl im Einkristall.

Die Bindungslängen innerhalb der 1,3,2-Benzodiazaborolyl-Einheit sind unauffällig und auch der Bor-Kohlenstoff-Abstand ist in guter Übereinstimmung mit denen bekannter Strukturen. Weitere ausgewählte Bindungslängen für **HK1-Phenyl** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

1085

4.1.13 Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen in **HK1-Phenyl** (in Å).

B-C	B(1)-C(11)	1.567(3)	Aryl- brücke	C(11)-C(12)	1.398(3)	Borolyl- einheit	N(1)-C(7)	1.461(2)
B-N	B(1)-N(1)	1.430(3)	C-C	C(11)-C(16)	1.404(3)	N-(Et)	N(2)-C(9)	1.462(2)
	B(1)-N(2)	1.428(2)		C(12)-C(13)	1.391(3)		N-C(aryl)	N(1)-C(1)
P-C	P(1)-C(14)	1.796(2)		C(13)-C(14)	1.394(2)		N(2)-C(2)	1.397(3)
	P(1)-C(17)	1.793(2)		C(14)-C(15)	1.399(2)	C-C	C(1)-C(2)	1.412(3)
	P(1)-C(23)	1.797(2)		C(15)-C(16)	1.387(3)			
	P(1)-C(29)	1.787(2)						

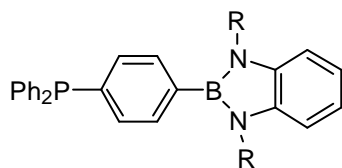
## 4.2 Diskussion der optischen Eigenschaften unter Einbezug der Ergebnisse theoretischer Rechnungen

1090 In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der Verbindungen in  
verschiedenen Lösungsmitteln vorgestellt und in einen Kontext mit weiteren  
Verbindungen gestellt, sowie mit Unterstützung von aus DFT- und TD-DFT-  
Rechnungen erhaltenen Daten diskutiert. Die quantenmechanischen TD-DFT-  
1095 mit ALAIN DARGELOS am *Equipe Chimie Physique* der *Université de Pau et des Pays de l'  
Adour* in Frankreich durchgeführt. Dabei können die theoretischen Rechnungen die  
Lagen der Absorptionsmaxima, sowie die räumliche als auch energetische Lage der  
am Übergang beteiligten Grenzorbitale vorhersagen. Hierbei kann die  
Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werte als Maß der  
1100 Genauigkeit der Rechnungen dienen. Die berechneten Dipolmomente des  
Grundzustands ( $\mu_G$ ), sowie die Änderung des Dipolmoments beim Übergang ( $\Delta\mu$ )  
lassen zusammen mit den solvatochromen Verschiebungen der Emissionsbanden  
Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung im Molekül im angeregtem Zustand zu. Für  
die Bestimmung der solvatochromen Verschiebungen sind Messungen in  
1105 Lösungsmitteln verschiedener Polarität nötig. Außerdem kann die Theorie Werte für  
die Oszillatorenstärke ( $f$ ), die molekulare Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ) und die statischen  
molekularen Hyperpolarisationen erster Ordnung liefern, welche ohne einen  
Vergleich mit den experimentellen Daten verbleiben müssen. Die Gestalt der  
Grenzorbitale lässt sich gut in Molekülorbitaldarstellungen verdeutlichen. Diese  
1110 stellen die berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Elektronen  
bildhaft dar.

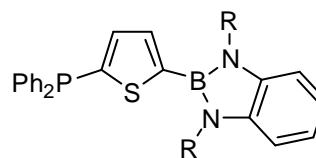
Anhand der experimentell bestimmten und den errechneten Daten können  
Rückschlüsse auf die Auswirkungen der verschiedenen Substitutionsmuster gezogen  
werden.

1115 Für die Diskussion der optischen Eigenschaften der Verbindungen ist es sinnvoll sie  
in verschiedene Gruppen einzuteilen.

- Zur Gruppe I gehören die 1,3,2-benzodiazaboroly substituierten Phosphane:



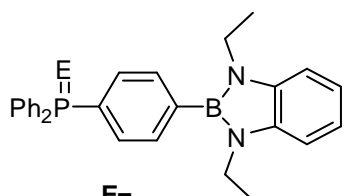
**HK1** R= Et  
**HK2** R= Ph



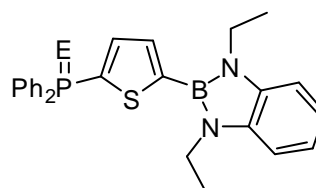
**HK3** R= Et  
**HK4** R= Ph

- Die Gruppe II umfasst die Chalkogenide- und die Methylphosphoniumsalze der verschiedenen Phosphane (in dieser Gruppe nehmen die Methylphosphoniumsalze eine Sonderstellung ein):

1120

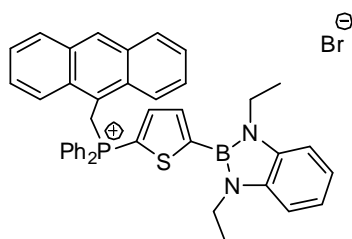


**E=**  
**O:** HK1=O  
**S:** HK1=S  
**Se:** HK1=Se  
**Me:** HK1-Me

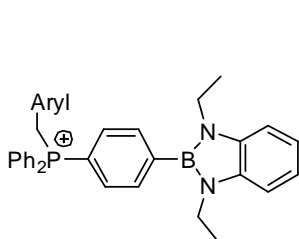


**E=**  
**S:** HK3=S  
**Se:** HK3= Se  
**Me:** HK1-Me

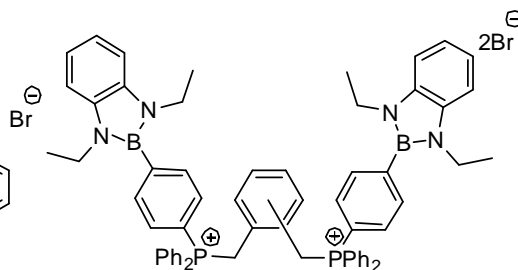
- Die Gruppe III beinhaltet die verschiedenen methylenverbrückten Phosphoniumsalze:



**HK3-Anthra**

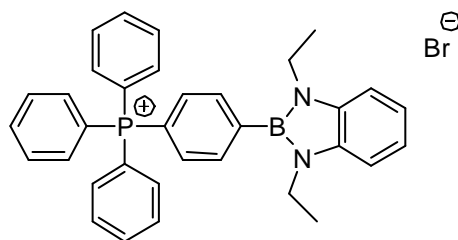


**Aryl=**  
**Ph:** HK1-Benzyl  
**PhF<sub>5</sub>:** HK1-F-Benzyl  
**Anthracen:** HK1-Anthra



**HK1-ortho**  
**HK1-para**

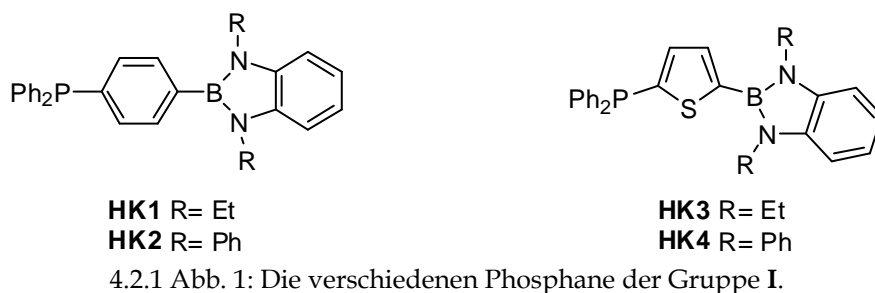
- Zur Gruppe IV gehört das einzige Phosphoniumsalz mit einer formalen Tetraphenylphosphonium-Einheit:



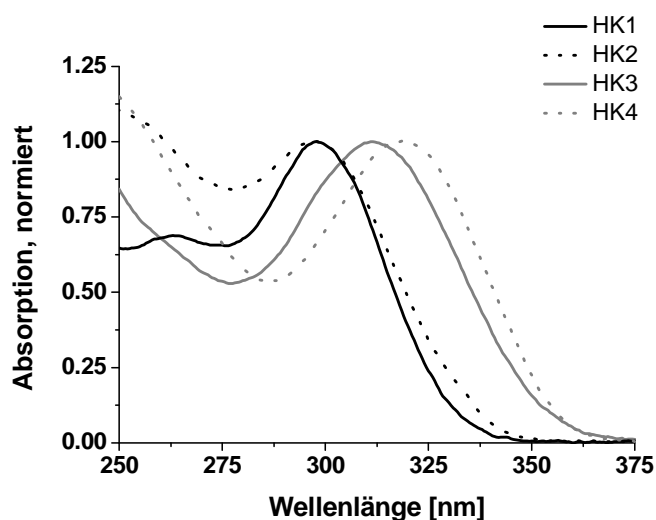
**HK1-Phenyl**



### 4.2.1 Optische Eigenschaften der Gruppe I



Die Phosphane dieser Gruppe unterscheiden sich bezüglich der Arylsysteme über welche der Diphenylphosphanylrest mit der Benzodiazaborolyeinheit verbunden ist und bezüglich der Substituenten an den Stickstoffatomen des Heterocyclus.



4.2.1 Abb. 2: Absorptionsspektren der Gruppe I in Dichlormethan.

Vergleicht man nun die Absorptionsspektren der Verbindungen untereinander, fällt auf, dass die Absorptionsmaxima der thienyl-verbrückten Verbindungen **HK3** und **HK4** etwa 15 nm rotverschoben zu **HK1** und **HK2** auftreten. Zudem absorbieren die Verbindungen, welche einen Phenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen der 1,3,2-Benzodiazaborolyeinheit tragen (**HK2** und **HK4**), stärker im Bereich von 275-250 nm, was den Phenylringen an dem Stickstoffatomen beigemessen werden kann.

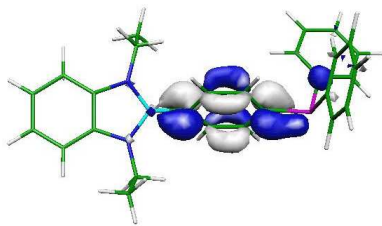
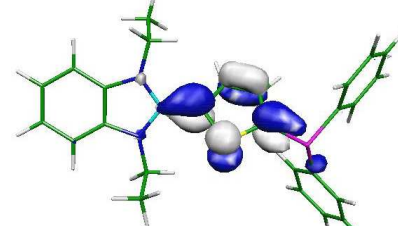
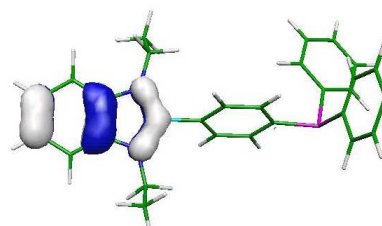
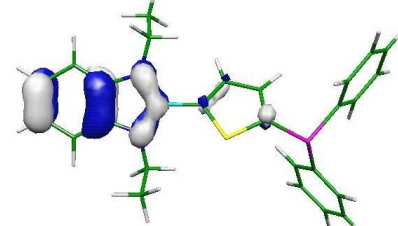
4.2.1 Tabelle 1: Optische Eigenschaften der Gruppe I.

		HK1	HK2	HK3	HK4
$\lambda_{A, \max}$ CyH [nm]		295	297	311	317
$\lambda_{A, \max}$ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [nm]		298	298	312	319
Extinktions- koeffizient [L/(mol·cm)]	CyH	17981	-	13190	19132
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13802	-	18201	1735

Die Absorptionsbanden zeigen keine signifikante Verschiebung bei Veränderung der Lösungsmittel-Polarität. Für das Dimesitylborylderivat 4-(Dimesitylboryl)-(diphenylphosphanyl)-benzol **XXXIII** wird eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{A, \max} = 332$  nm in THF angegeben.<sup>[26]</sup>

Für **HK1** und **HK3** wurden die am Übergang beteiligten Grenzorbitale berechnet, wobei die folgenden Molekülorbitaldarstellungen erhalten wurden (Tabelle 2).

4.2.1 Tabelle 2: Grenzorbitale und Ionisierungsenergien der Verbindungen **HK1** und **HK3**.

	HK1	HK3
LUMO	-0.978 eV 	-1.185 eV 
HOMO	-5.536 eV  $\Pi_3 - \Pi_{NBN}$	-5.490 eV  $\Pi_3 - \Pi_{NBN}$
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	4.558 eV	4.305 eV
IE <sub>1</sub>	6.83 eV	6.78 eV

Die Molekülorbitaldarstellungen zeigen, dass in beiden Verbindungen das HOMO auf dem Benzodiazaborolyl-Teil des Moleküls lokalisiert ist, während das LUMO

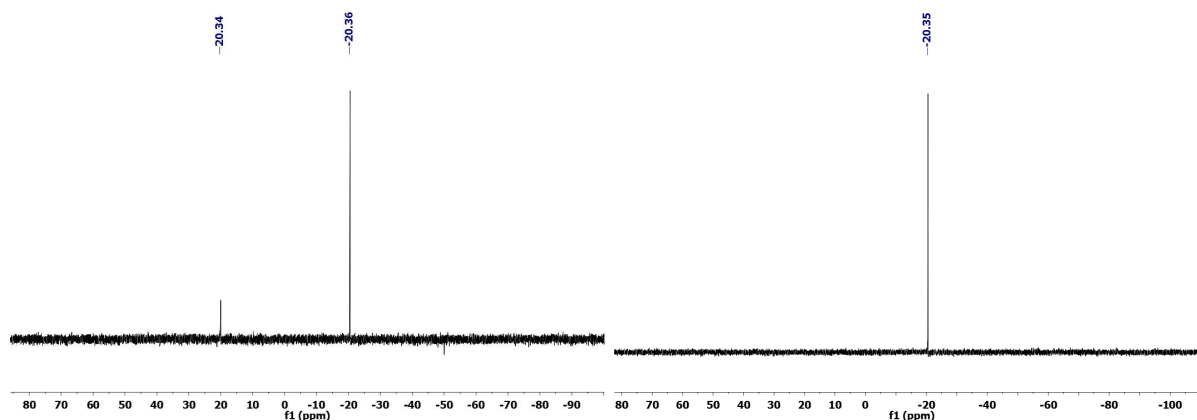
starke Beiträge vom  $\pi^*$ -Orbital der verbrückenden Arylgruppe, mit kleinen Beiträgen des unbesetzten  $p_z$ -Orbital des Boratoms, besitzt. Der Unterschied der HOMO-LUMO-Lücken ( $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ) zwischen **HK1** und **HK3** spiegelt das um 16 nm rotverschobene Absorptionsmaximum von **HK3** wider. Die berechneten Absorptionsmaxima zeigen bathochrome Abweichungen von den gemessenen Werten von 10 bzw. 16 nm. Diese Verschiebung ist damit zu erklären, dass bei den Rechnungen id Lösungsmittel-Umgebung der Moleküle nicht beachtet wird.

1155

#### 4.2.2 Untersuchungen zur photoinduzierten Oxidation von **HK1** und **HK3**

Bei den Untersuchungen der optischen Eigenschaften von **HK1** und **HK3** zeigte sich, dass die Verbindungen unter Bestrahlung mit UV-Licht partiell zum jeweiligen Phosphanoxid oxidiert werden (vgl. 4.2.4). Dies konnte durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie-Experimente bewiesen werden. So wurde eine NMR-Probe von **HK3** drei Stunden bei Raumtemperatur mit UV-Licht bestrahlt und anschließend ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. In diesem konnte nun ein zweites Signal bei  $\delta = 20.3$  ppm detektiert werden, was auf ein Oxidationsprodukt hindeutet. Leider können die Signalintegrale keine Aussage über die genauen Konzentrationsverhältnisse in der Lösung liefern. Eine Vergleichsprobe, die ohne Bestrahlung für drei Stunden bei Raumtemperatur im gleichen Lösungsmittel gelagert wurde, zeigte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weiterhin nur das Signal für Verbindung **HK3** ( $\delta = -20.4$  ppm) (**Abb. 1**).

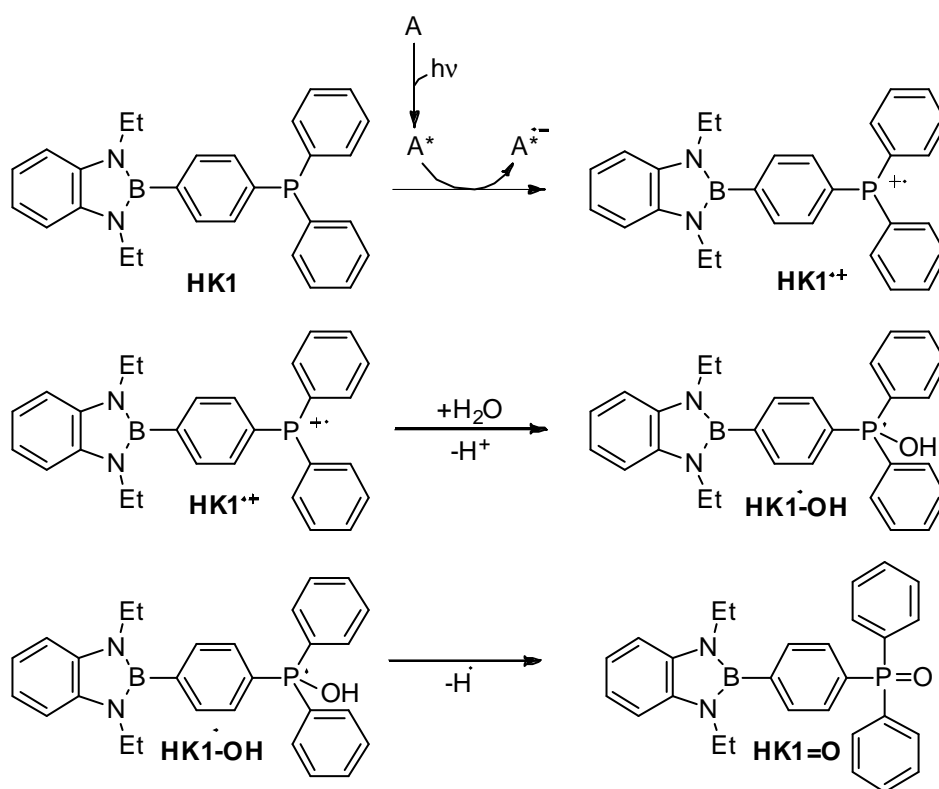
1165



4.2.2 **Abb. 1:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach Bestrahlung (*links*) nach Lagerung im Dunkeln (*rechts*).

1170 Unterstützt von diesen Ergebnissen und Veröffentlichungen von YAMAGUSHI<sup>[51]</sup> und  
 YASUI<sup>[52]</sup>, welche über die nicht vorhandene Lumineszenz verschiedener  
 Triarylphosphane berichteten, wurde angenommen, dass die zum Teil beobachtete  
 Lumineszenz von **HK1**, **HK2**, **HK3** und **HK4** auf entstandene Phosphanoxid-  
 Verunreinigungen zurückgeht. Diese These konnte durch die erfolgreiche Synthese  
 1175 der Phosphanoxid-Verbindung **HK1=O** (vgl. 4.1.3) und die Untersuchungen seiner  
 optischen Eigenschaften bewiesen werden.

In Anlehnung an den von YASUI publizierte Mechanismus zur Auslöschung der  
 Lumineszenz von Farbstoffen durch diverse organische trivalente Phosphane via  
*Single Electron Transfer* (SET) wird folgender Mechanismus postuliert:<sup>[52]</sup>

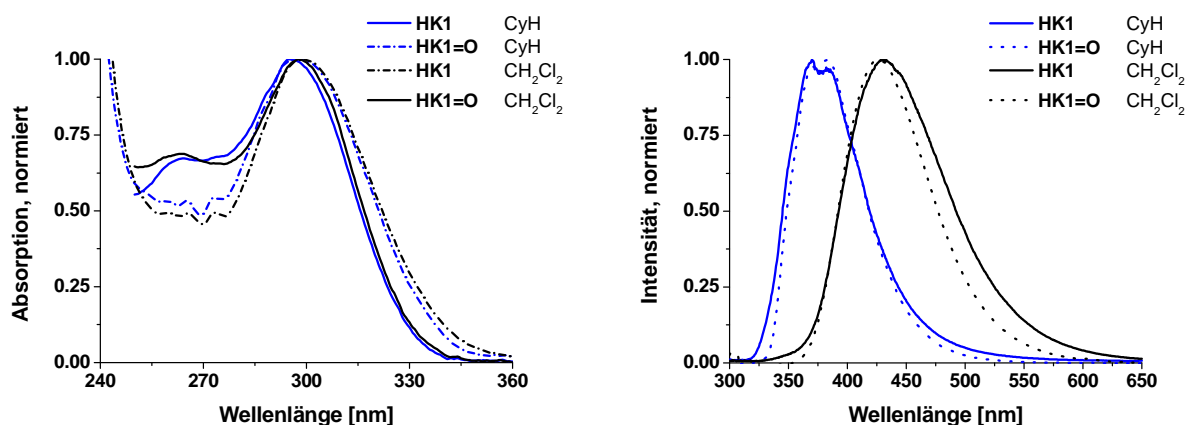


1180 **4.2.2 Abb. 2:** Mechanismus zur Oxidation von **HK1** unter Bestrahlung.

Dabei wird zunächst ein Elektron im Sinne eines SETs auf ein elektronisch  
 angeregtes Akzeptormolekül ( $A^*$ ) übertragen, welches hier ein zweites **HK1**-  
 Molekül ist, so dass das Radikalkation  $HK-1^{\bullet+}$  entsteht. An  $HK-1^{\bullet+}$  kann sich nun  
 ein Wassermolekül anlagern. Das entstandene Hydroxy-Radikal  $HK1^{\bullet-OH}$  reagiert  
 1185 dann weiter zum Oxid **HK1=O**.

Obwohl die Experimente in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt wurden konnte das Oxidationsprodukt nach der Bestrahlung mit UV-Licht nachgewiesen werden. So reicht offenbar die Restfeuchte der Lösungsmittel für die partielle Oxidation aus. Denkbar ist auch der Einfluss von Atmosphäerilien, welche während der Probenpräparation und der Messung in die Probe gelangen konnten. Da die verwendeten Küvetten nicht unter Schlenk-Bedingungen befüllt bzw. benutzt werden können.

Nach der erfolgreichen Synthese der Verbindung **HK1=O** war es möglich ihre optischen Eigenschaften mit denen einer Probe von **HK1** zu vergleichen (**Abb. 3**).



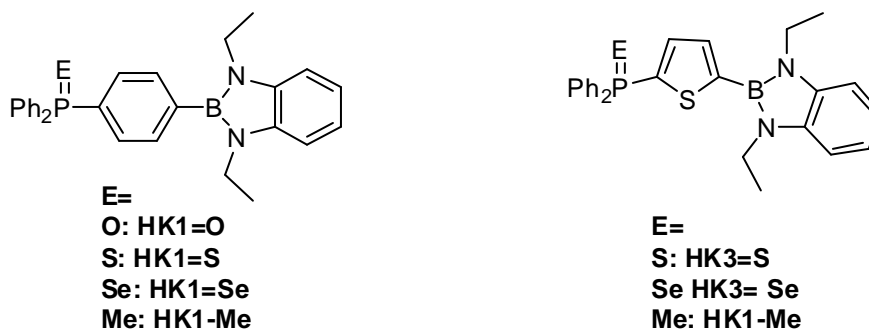
4.2.2 **Abb. 3:** Vergleich der optischen Eigenschaften der Verbindungen **HK1** und **HK1=O**.

Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen weisen nur kleine Abweichungen auf. So ist die relative Absorption von Verbindung **HK1** bei kleinen Wellenlängen höher. Die Emissionsbanden beider Proben sind nahezu deckungsgleich. Die hier beobachteten Unterschiede sind lediglich auf die geringe absolute Signalintensität in den Messungen von **HK1** zurückzuführen. So wurde die These bestätigt, dass die beobachtete Emission von **HK1** auf Oxidverunreinigungen der Proben zurückgeht. Die Konzentration dieser Verunreinigungen nahm mit der Verweildauer der Probe im Strahlengang zu.

1205

### 4.2.3 Optische Eigenschaften der Gruppe II



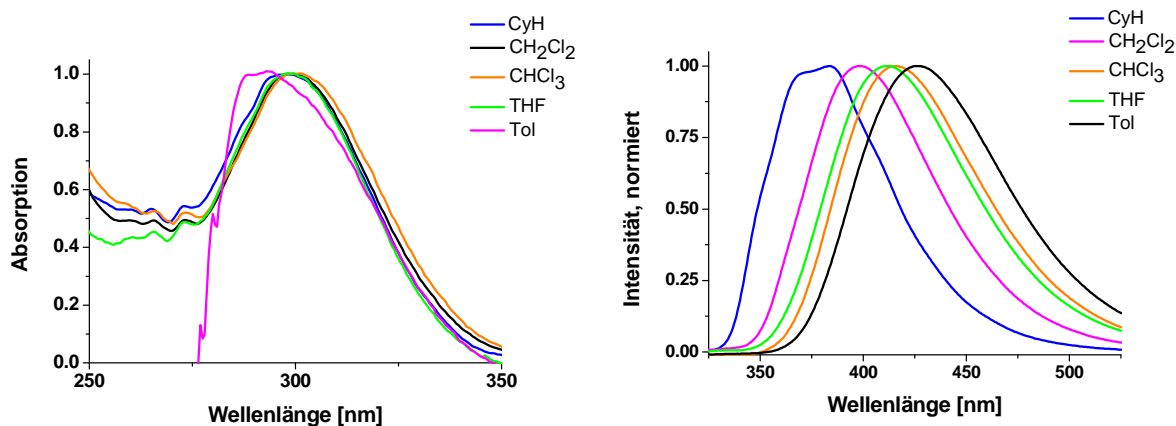
4.2.3 Abb. 1: Die verschiedenen Phosphanchalkogenide der Gruppe II.

Die in dieser Gruppe vereinten Phosphanchalkogenide unterscheiden sich bezüglich der verbrückenden Arylsysteme und des Chalkogens am Phosphoratom der Diphenylphosphanyl-Gruppe.

1210

### 4.2.4 HK1=O

Zunächst wurden die optischen Eigenschaften von **HK1=O** in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten untersucht.



1215

4.2.4 Abb. 1: Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) der Verbindung **HK1=O** in verschiedenen Lösungsmitteln.

In den Absorptionsspektren ist keine Abhängigkeit der Lage des normierten Maximums von der Lösungsmittelpolarität auszumachen. Lediglich das Absorptionsspektrum in Toluol zeigt eine Abweichung, welche aber mit der Eigenabsorption des Lösungsmittels zu begründen ist. In den Emissionsspektren ist jedoch eine Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von der Polarität des Lösungsmittels festzustellen. Die Maxima in den verschiedenen Lösungsmitteln,

1220

sowie die daraus berechneten Stokes-Verschiebungen und die Quantenausbeuten werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

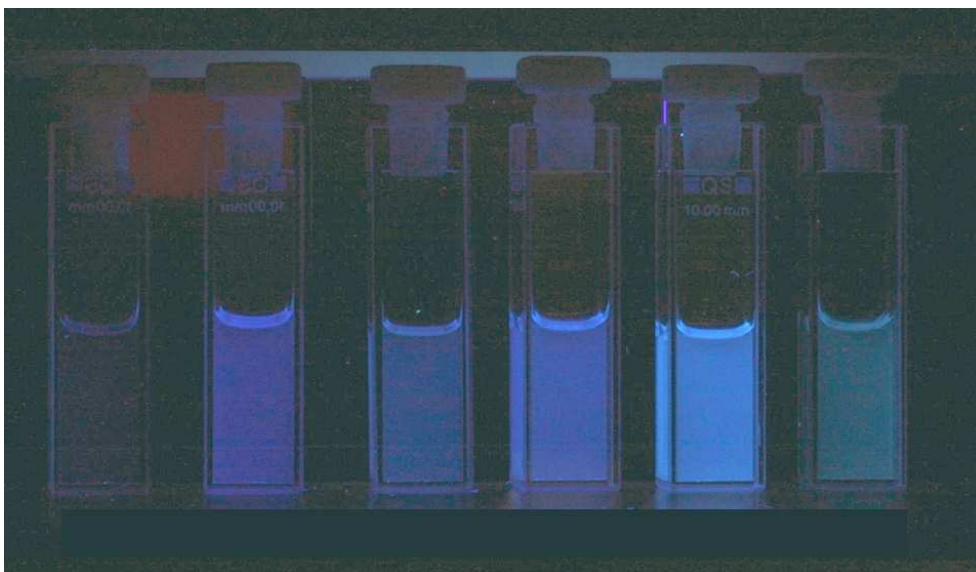
1225 **4.2.4 Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der Verbindung **HK1=O** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
CyH	298	303	384	6880	0.70
Tol	292	306	399	7680	0.72
CHCl <sub>3</sub>	300	301	412	8940	0.20
THF	299	303	416	9080	0.74
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	299	304	426	9630	0.70

Dabei zeigt sich, dass sich die Absorptions- bzw. Anregungsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln um maximal  $\Delta\lambda_A = 8$  nm bzw.  $\Delta\lambda_{An} = 5$  nm unterscheiden. Dies deutet auf ein geringes Dipolmoment im Grundzustand hin. Die Emissionsmaxima in den verschiedenen Lösungsmitteln liegen zwischen 384-426 nm, wobei die Emissionswellenlänge mit der Lösungsmittelpolarität steigt. Dies ist im Einklang mit einem Charge-Transfer (CT) Übergang, was auch aus den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen hervorgeht. Die Stokes-Verschiebungen der Verbindung reichen von 6880 cm<sup>-1</sup> bis 9630 cm<sup>-1</sup>. Dabei weist die Zunahme der Verschiebung mit der Polarität des Lösungsmittels auf ein großes Dipolmoment der Verbindung im angeregten Zustand hin.

1230

1235



4.2.4 Abb. 2: Fotografie on **HK1=O** in verschiedenen Lösungsmitteln unter UV-Bestrahlung v. l n. r.:  
 CyH, Tol, CHCl<sub>3</sub>, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN

1240 Weitere Hinweise auf dieses Verhalten liefern theoretische Rechnungen. Der Vergleich von berechneten und experimentellen Absorptionsmaxima, sowie das berechnete Grundzustandsdipolmoment  $\mu_G$  und die Änderung des Dipolmoments während des Übergangs  $\Delta\mu$ , sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

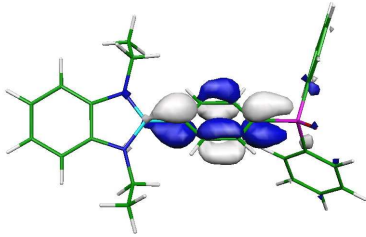
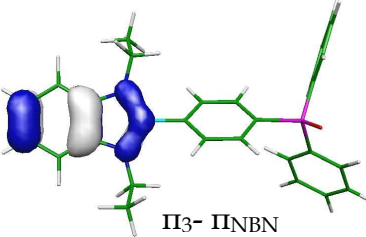
4.2.4 Tabelle 2: Theoretisch erlangte Daten für **HK1=O**.

Absorption [nm]			Dipolmoment [D]	
$\lambda_{\text{Max, ber}}$	$\lambda_{\text{Max exp}}$	$\Delta\lambda_{(\text{ber-exp})}$	$\mu_G$	$\Delta\mu$
319	298	21	3.9	18.6

1245 Hier weicht das berechnete Absorptionsmaximum um 21 nm vom beobachteten Absorptionsmaximum ab. Die große Änderung des Dipolmoments, welche durch den Übergang in den ersten angeregten Zustand ausgelöst wird, kann durch die Molekülorbitaldarstellungen in Tabelle 3 nachvollzogen werden.



4.2.4 Tabelle 3: Quantenmechanische Rechnungen zu **HK1=O**.

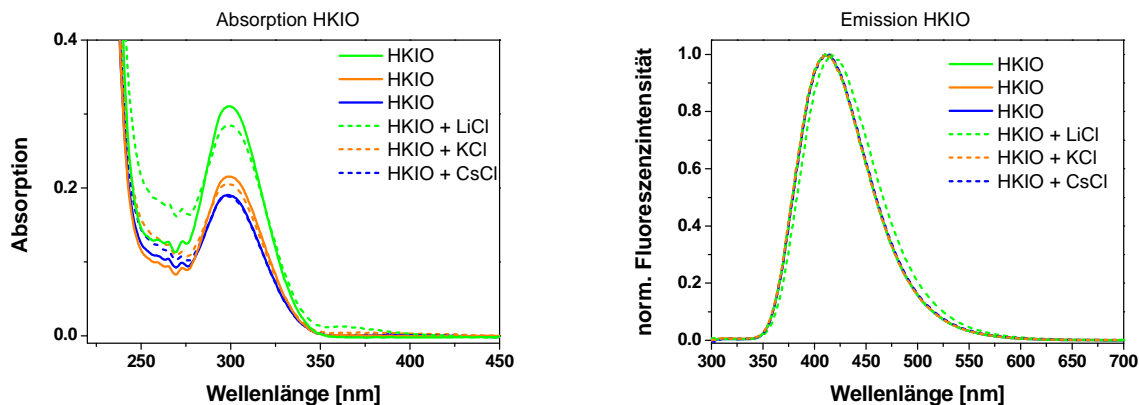
	<b>HK1=O</b>
LUMO	-1.241 eV 
HOMO	-5.635 eV  $\Pi_3 - \Pi_{\text{NBN}}$
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	4.394 eV
$\text{IE}_1$	7.18 eV

1250 Wie aus den Abbildungen in Tabelle 3 ersichtlich ist, verschiebt sich durch den HOMO-LUMO-Übergang Elektronendichte aus dem auf dem Benzodiazaborolyloxy-Teil gelegenen HOMO in das LUMO, welches große Beiträge vom  $\pi^*$ -Orbital der Phenylenebrücke aufweist. Durch diese Ladungsverschiebung während des Übergangs kann die große Änderung des Dipolmoments erklärt werden. Wie auch  
 1255 die starke Abhängigkeit der Lage des Emissionsmaximums von der jeweiligen Lösungsmittelpolarität.

#### 4.2.5 Einfluss von Alkalimetalkationen auf die optischen Eigenschaften von **HK1=O**

1260 Um den Einfluss von verschiedenen Alkalimetallkationen auf die optischen Eigenschaften von **HK1=O** zu untersuchen, wurden Proben der Verbindung in Dichlormethan mit den betreffenden Metallsalzen versetzt. Dabei wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums erwartet, sollten die positiv geladenen Alkalimetallkationen mit dem partiell negativ geladenen Sauerstoffatom der  
 1265 Verbindung **HK1=O** wechselwirken.

Es wurden Kalium-, Cäsium- und Lithiumchlorid verwendet. Auf Salze mit „weicheren“ Gegenanionen (z. B. Iodid) wurde verzichtet, um Wechselwirkungen der Anionen mit **HK1=O** auszuschließen.



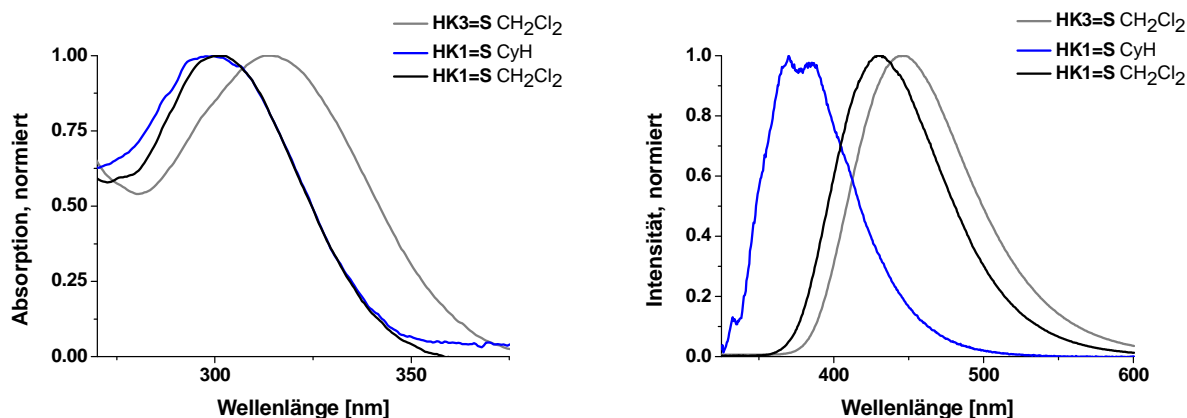
1270 **4.2.5 Abb.1:** Einfluss von Alkalimetallsalzen auf die optischen Eigenschaften von **HK1=O**.

Die Messungen ergeben keinen signifikanten Einfluss auf die Lagen der Absorptions- bzw. Emissionsbanden. Die Quantenausbeuten jedoch zeigen ein geringfügig anderes Bild. Zwar sinken die Quantenausbeuten unter Zugabe der Salze, im Falle von LiCl und KCl leicht (0.46 bzw. 0.48 vs. 0.57), eine signifikante Änderung tritt jedoch nur bei CsCl auf (0.27 vs. 0.57). Die Cäsiumkationen wirken als dynamische „Quencher“; sie können die durch Absorption in **HK1=O** aufgenommene Energie durch Stöße mit dem Molekül aufnehmen und so eine Emission verhindern.

1275

### 4.2.6 HK1=S und HK3=S

1280 Die optischen Eigenschaften von **HK1=S** und **HK3=S** wurden in Dichlormethan untersucht. Zusätzlich wurde **HK1=S** auch im weniger polaren Lösungsmittel Cyclohexan vermessen.



4.2.6 Abb. 1: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **HK1=S** und **HK3=S**.

1285 Wieder ist keine Solvatochromie in den Absorptionsspektren auszumachen, während in den Emissionsspektren das Emissionsmaximum der Verbindung **HK1=S** beim Wechsel von Cyclohexan zum polarerer Dichlormethan um 61 nm rotverschoben auftritt.

4.2.6 Tabelle 1: Optische Eigenschaften der Verbindungen **HK1=S** und **HK3=S**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1=S</b>	CyH	300	300	370	6090	0.04
<b>HK1=S</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	300	303	431	9595	0.56
<b>HK3=S</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	311	311	445	9680	0.85

1290

Es ist auffällig, dass die Emission von **HK1=S** eine größere Einflussnahme der Lösungsmittelpolarität zeigt als **HK1=O**. So verschiebt sich die Lage des Emissionsmaximums im Falle von **HK1=S** um 61 nm, wobei die vergleichbare Änderung in **HK1=O** nur 42 nm beträgt. So scheint der CT-Übergang in **HK1=S** zu einer stärkeren Ladungsverschiebung zu führen als in **HK1=O**. Die Quantenausbeute

1295

von **HK3=S** konnte in Dichlormethan mit  $\Phi_f = 0.85$  bestimmt werden. Dies ist die höchste Quantenausbeute, welche für die in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen gemessen werden konnte. Auch die Untersuchungen zu diesen Verbindungen wurden durch quantenmechanische Rechnungen unterstützt.

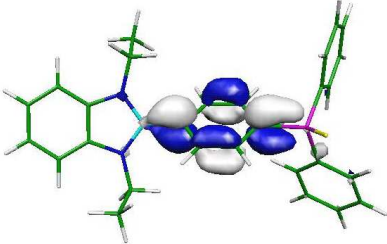
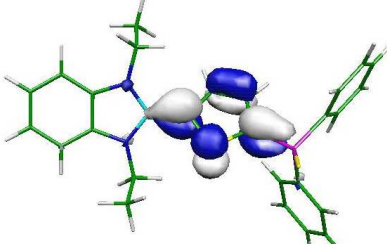
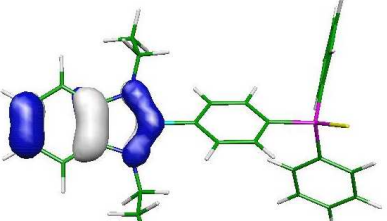
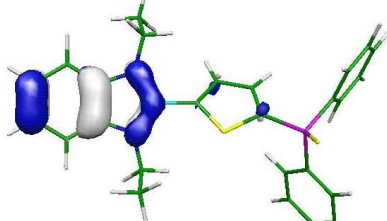
1300 Die berechneten und experimentellen Absorptionsmaxima, das berechnete Grundzustandsdipolmoment  $\mu_G$  und die Änderung des Dipolmoments während des Übergangs  $\Delta\mu$  sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

**4.2.6 Tabelle 2:** Theoretisch erlangte Daten für **HK1=S** und **HK3=S**.

	Absorption [nm]			Dipolmoment [D]	
	$\lambda_{\text{Max, ber}}$	$\lambda_{\text{Max exp}}$	$\Delta\lambda_{(\text{ber-exp})}$	$\mu_G$	$\Delta\mu$
<b>HK1=S</b>	325	303	22	5.0	16.9
<b>HK3=S</b>	337	311	26	5.6	13.2

1305 Es fällt auf, dass **HK3=S**, als Verbindung mit der größten Quantenausbeute, das höchste Grundzustandsdipolmoment und die niedrigste Änderung des Dipolmoments aller hier untersuchten lumineszenten Verbindungen aufweist. So scheint ein CT-Übergang zu einer niedrigeren Quantenausbeute zu führen. Die Abweichung von berechneten und bestimmten Absorptionsmaxima liegt wiederum  
 1310 bei ca. 20 nm, vergleichbar mit der Abweichung in **HK1=O**.

4.2.6 Tabelle 3: Theoretisch erlangte Daten für HK1=S und HK3=S.

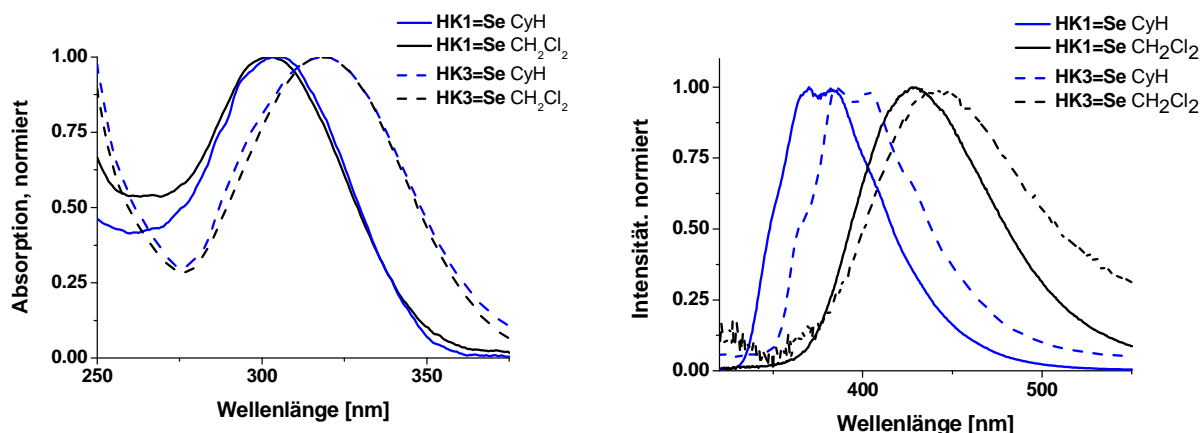
	HK1=S	HK3=S
LUMO	-1.344 eV 	-1.460 eV 
HOMO	-5.670 eV  $\Pi_3$ - $\Pi$ NBN	-5.646 eV  $\Pi_3$ - $\Pi$ NBN
$\Delta$ (HOMO-LUMO)	4.325 eV	4.186 eV
IE <sub>1</sub>	6.99 eV	6.97 eV

1315

In beiden Verbindungen ist das HOMO auf der Benzodiazaborolyl-Gruppe lokalisiert, während das LUMO starke Beiträge von den Orbitalen der verbrückenden Arylfunktion mit leichter Beteiligung des  $p_z$ -Orbitals des Boratoms aufweist. Die beobachtete Rotverschiebung zwischen phenyl- und thienylverbrückten Verbindungen spiegelt sich im kleineren Abstand zwischen HOMO und LUMO wider. Dabei ist die Energie des HOMOs nahezu konstant, nur die Energie des LUMOs wird um 0.12 eV abgesenkt.

### 4.2.7 HK1=Se und HK3=Se

1320 Die optischen Eigenschaften von **HK1=Se** und **HK3=Se** wurden in Cyclohexan und dem polarerer Dichlormethan untersucht. Dabei wurde überraschend festgestellt, dass beide Verbindungen über keine nennenswerten Lumineszenzen verfügen, während die vergleichbaren Schwefel- und Sauerstoff-Derivate stark lumineszierende Systeme darstellen.



1325 **4.2.7 Abbildung 1:** Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) von **HK1=Se** und **HK3=Se**.

Wieder zeigt die Absorption keine Änderung beim Wechsel des Lösungsmittels, lediglich die Emission der thienylverbrückten Verbindung ist erneut um 13 bzw 19 nm rotverschoben. Bereits aus dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Emissionsspektren wird die geringe Intensität der Emission deutlich.

1330 **4.2.7 Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der Verbindungen **HK1=Se** und **HK3=Se**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1=Se</b>	CyH	303	304	369	5700	0.05
<b>HK1=Se</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	303	310	429	8950	0.01
<b>HK3=Se</b>	CyH	318	313	389	6110	0.10
<b>HK3=Se</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	318	309	442	9740	0.01

Beide Verbindungen zeigen sehr niedrige Quantenausbeuten in beiden untersuchten Lösungsmitteln. Die geringen Quantenausbeuten sind nahe am maximalen

1335 Auflösungsvermögen des experimentellen Aufbaus. Die wenig intensive Emission zeigt jedoch eine starke Rotverschiebung beim Wechsel zum stärker polaren Lösungsmittel. So verschiebt sich die Lage des Emissionsmaximums beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan um 60 nm im Falle von **HK1=Se** und um 53 nm im Falle von **HK3=Se**, was der Rotfeldverschiebung im Falle von **HK1=S** sehr  
1340 ähnlich ist.

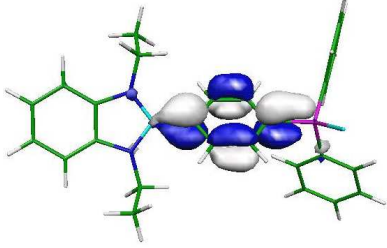
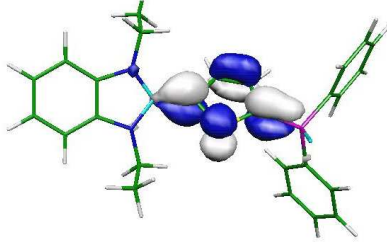
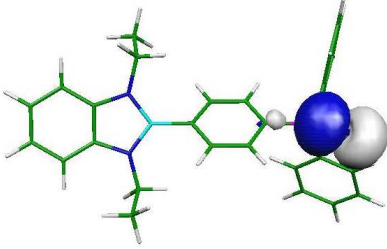
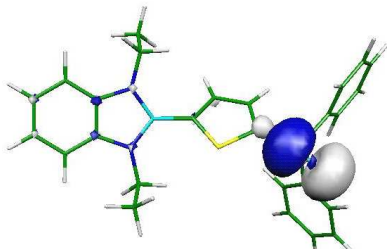
Auch die quantenmechanischen Rechnungen zum Absorptionsmaximum und zum Dipolmoment des Grundzustandes zeigen keine bemerkenswerten Abweichungen zu den Sauerstoff- bzw. Schwefelderivaten.

4.2.7 Tabelle 2: Theoretisch berechnete Daten für **HK1=Se** und **HK3=Se**.

	Absorption [nm]			Dipolmoment [D]	
	$\lambda_{\text{Max, ber}}$	$\lambda_{\text{Max exp}}$	$\Delta\lambda_{(\text{ber-exp})}$	$\mu_G$	$\Delta\mu$
<b>HK1=Se</b>	325	303	22	4.9	12.4
<b>HK3=Se</b>	336	318	18	5.5	10.9

1345 Die Abweichungen zwischen berechnetem und bestimmtem Absorptionsmaximum bewegen sich im gleichen Rahmen wie im Falle der bereits besprochenen Derivate. Auch die Dipolmomente des Grundzustandes sind unauffällig. Nur die berechnete Änderung des Dipolmoments während des Übergangs fällt wesentlich geringer aus  
1350 als bei den anderen Chalkogenderivaten. So ist  $\Delta\mu$  der Verbindungen **HK1=O** und **HK1=S** ca.  $\Delta= 5$  D größer als die Änderung des Dipolmoments in **HK1=Se**. Im Falle der thienyl-verbrückten Verbindung **HK3=Se** weicht der  $\Delta\mu$ -Wert nur um  $\Delta= 2.3$  D ab. Jedoch können die durch quantenmechanische Rechnungen ermöglichten Molekülorbitalabbildungen Aufschluss über das auffällige Lumineszenzverhalten  
1355 der Selenverbindungen geben.

4.2.7 Tabelle 3: Theoretisch erlangte Daten für HK1=Se und HK3=Se.

	HK1=Se	HK3=Se
LUMO	-1.346 eV 	-1.472 eV 
HOMO	-5.553 eV  n <sub>Se</sub>	-5.565 eV  n <sub>Se</sub>
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	4.207 eV	4.093 eV
IE <sub>1</sub>	6.82 eV	6.82 eV

Im Gegensatz zu den anderen Chalkogeniden ist das HOMO in diesen beiden Verbindungen auf dem Selenatom lokalisiert. Das LUMO der Verbindungen besitzt starke Beiträge von den verbrückenden Arylsystemen.

1360

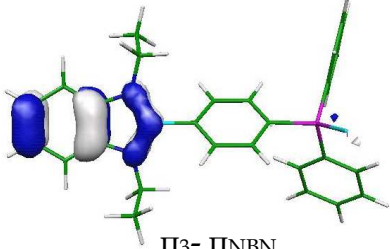
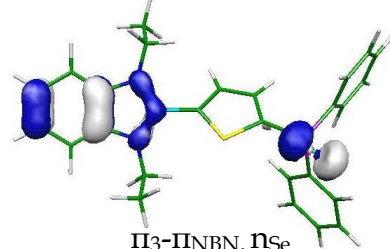
Trotz der unterschiedlichen Konstellationen der Grenzorbitale sind die beobachteten Absorptions- und Emissionsbanden, obwohl weit weniger intensiv, deckungsgleich mit denen der stärker lumineszierenden Schwefel- und Sauerstoff-Derivate.

So lassen sich die beobachteten Absorptions- und Emissionsbanden besser erklären wenn man einen Übergang aus dem HOMO-2 der jeweiligen Moleküle in das jeweilige LUMO annimmt. Diese Annahme wird durch die hohe Oszillatorenstärke, welche dem jeweiligen Übergang durch die Rechnungen zugeordnet wird, gestützt.

1365



4.2.7 Tabelle 4: Molekülorbitaldarstellungen der HOMO-2s der Verbindungen **HK1=Se** und **HK3=Se**.

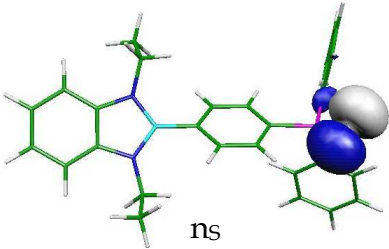
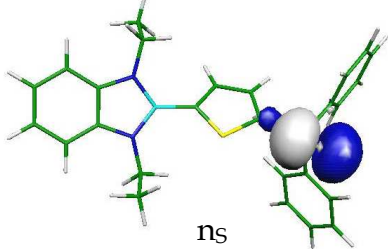
	<b>HK1=Se</b>	<b>HK3=Se</b>
HOMO-2	-5.681 eV  Π <sub>3</sub> -ΠNBN	-5.565 eV  Π <sub>3</sub> -ΠNBN, Π <sub>Se</sub>
Δ(HOMO-2 - LUMO)	4.335 eV	4.202 eV

1370 Vergleicht man die energetischen Abstände zwischen HOMO-2 und dem LUMO des jeweiligen Moleküls der Selenderivate, mit den HOMO-LUMO-Abständen der Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen, findet man eine große Übereinstimmung. So weichen die Abstände im Falle von **HK1=Se** und **HK1=S** nur um (HOMO-LUMO-Lücke<sub>HK1=S</sub> vs. HOMO-2-LUMO-Abstand<sub>HK1=Se</sub>) Δ= 0.01 eV und im Falle von **HK3=Se** und **HK3=S** um Δ= 0.02 eV voneinander ab. Vergleicht man hingegen die HOMO-LUMO-Abstände, so ergeben sich Abweichungen von (HOMO-LUMO-Lücke<sub>HK1=S</sub> vs. HOMO-LUMO-Abstand<sub>HK1=Se</sub>) Δ= 0.12 eV für **HK1=Se** und **HK1=S** und Δ= 0.09 für **HK3=Se** und **HK3=S**. Auch sollte erwähnt werden, dass im Falle von **HK3=Se** auch das HOMO-2 bemerkenswerte Beiträge von p-Orbitalen am Selenatom beinhaltet, was die schwächere Übereinstimmung mit den sonst rein auf der Benzodiazaborolyl-Gruppe lokalisierten Molekülorbitalen erklären kann.

1380

In diesem Zusammenhang ist auch eine kurze Bemerkung zu den Molekülorbitalen niedrigerer Energie der Schwefelderivate angebracht.

4.2.7 Tabelle 5: Molekülorbitaldarstellungen der HOMO-2s der Verbindungen **HK1=S** und **HK3=S**.

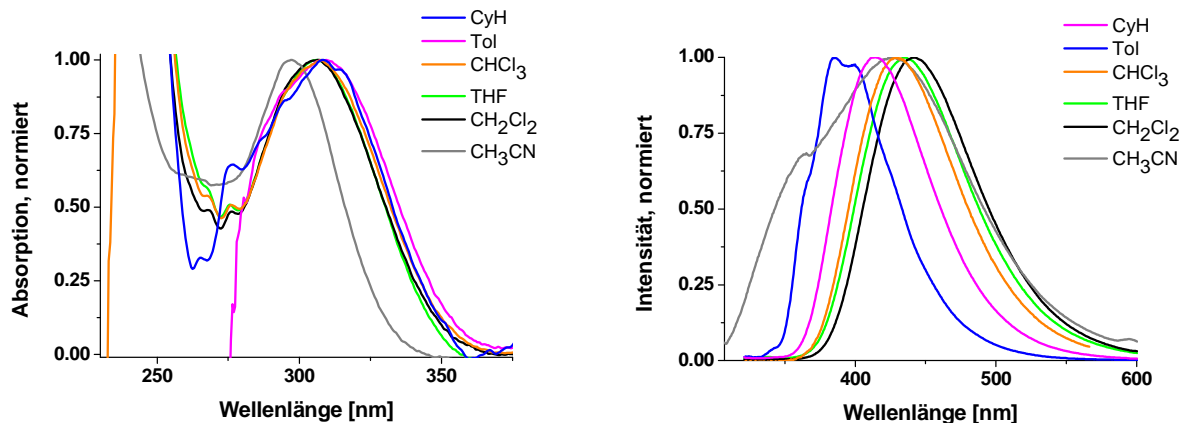
	HK1=S	HK3=S
HOMO-1	<p>-5.975 eV</p>  <p>ns</p>	<p>-6.016 eV</p>  <p>ns</p>
$\Delta(\text{HOMO-2} - \text{LUMO})$	4.631 eV	4.556 eV

1385 Die Lokalisierung eines besetzten Molekülorbitals niedrigerer Energie auf dem jeweiligen Chalkogenatom ist keine Eigenschaft, welche allein den Selenderivaten vorbehalten ist. So ist das HOMO-1 in **HK1=S** und **HK3=S** auf dem jeweiligen Schwefelatom lokalisiert. Auch hier weisen HOMO und HOMO-1 eine sehr kleine Energiedifferenz auf.

1390

### 4.2.8 HK1-AuCl

Die optischen Eigenschaften des Gold(I)-Komplexes **HK1-AuCl** wurden ebenfalls in Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten untersucht.



4.2.8 Abb. 1: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Verbindung **HK1-AuCl** in verschiedenen Lösungsmitteln.

1395

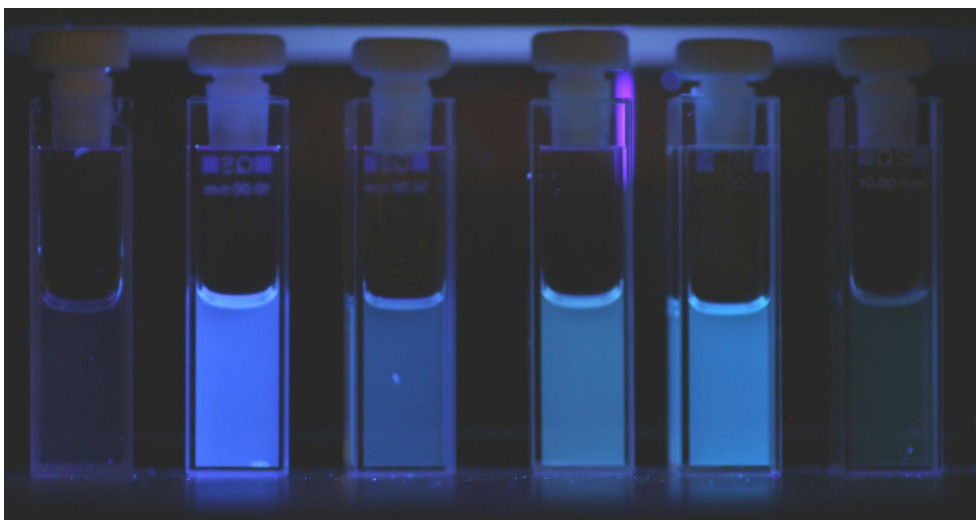
Wieder zeigt sich keine Abhängigkeit der Absorptionsbande (306.5- 309.5 nm) von der Polarität des Lösungsmittels. Lediglich in Acetonitril zeigt sich eine leichte Blauverschiebung der Bande um 11 nm. Diese Blauverschiebung kann aber wahrscheinlich auf eine durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstandene neue Spezies zurückgeführt werden. Ein weiterer Anhaltspunkt für diese Vermutung ist in den Emissionsspektren zu finden. Hier zeigt die Bande in Acetonitril bei 425 nm eine starke Verbreiterung neben einer Schulter bei ca. 360 nm.

1400

4.2.8 Tabelle 1: Optische Eigenschaften von **HK1-AuCl** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
CyH	308	309	385	7040	-
PhCH <sub>3</sub>	309.5	311	414	7990	0.68
CHCl <sub>3</sub>	307.5	292	430	10870	0.09
THF	306.5	307	436	9500	0.33
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	306.5	305	442	10220	0.54
CH <sub>3</sub> CN	297	298	425	10600	0.21

1405 Die Emissionsbanden in den restlichen Lösungsmitteln weisen wiederum eine Abhängigkeit ihrer Lage von der Lösungsmittelpolarität auf. Die Rotverschiebung der Emission wird umso größer, je polarer das betreffende Lösungsmittel ist. Die Quantenausbeuten erreichen 0.68 in Toluol.



1410 **4.2.8 Abb. 2:** Fotografie on **HK1-AuCl** in verschiedenen Lösungsmitteln unter UV-Bestrahlung v. l. n.  
r.: CyH, Tol, CHCl<sub>3</sub>, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN

Für Cyclohexan kann keine aussagekräftige Quantenausbeute angegeben werden, da sich der Komplex nur sehr schlecht löst.

1415 Vergleicht man **HK1-AuCl** mit den chalogensubstituierten Derivaten dieser Gruppe, so fällt auf, dass sich die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima merklich zu längeren Wellenlängen verschiebt. So werden das Absorptions- bzw. Emissionsmaximum in Dichlormethan um 7 bzw. 17 nm bathochrom verschoben. Die quantenmechanischen Rechnungen zum Absorptionsmaximum und zum Dipolmoment des Grundzustandes zeigen eine etwa 50%ige Abweichung vom berechneten Absorptionsmaximum zum experimentell bestimmten. Zwar wurde das Goldatom durch eine Erweiterung des Rechenbasissatzes berücksichtigt, allein  
1420 scheint die Theorie hier den Einfluss des Goldatoms nicht korrekt wiederzugeben.

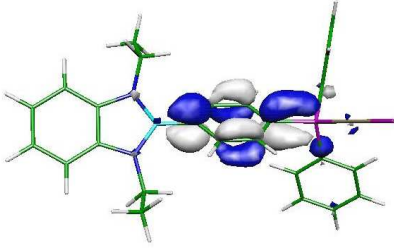
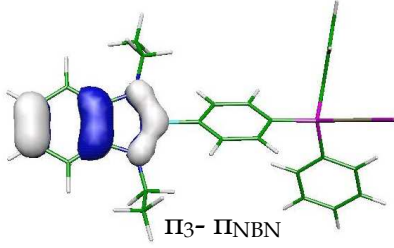
**4.2.8 Tabelle 2:** Theoretisch erlangte Daten für **HK1-AuCl**.

Absorption [nm]			Dipolmoment [D]	
$\lambda_{\text{Max, ber}}$	$\lambda_{\text{Max exp}}$	$\Delta\lambda_{\text{(ber-exp)}}$	$\mu_G$	$\Delta\mu$
339	308	31	10.2	20.0

Auch das Dipolmoment des Grundzustandes ist mit 10.2 D sehr groß, verglichen mit den nicht goldhaltigen Verbindungen.

1425

**4.2.8 Tabelle 3:** Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen der Verbindung **HK1-AuCl**.

	<b>HK1-AuCl</b>
LUMO	-1.664 eV 
HOMO	-5.802 eV  $\pi_3$ - INBN
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	4.138 eV

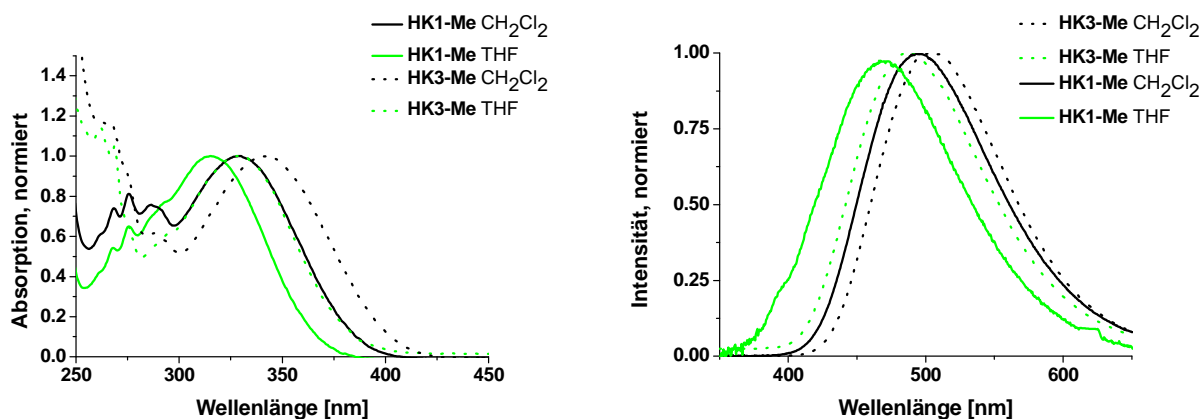
Die Molekülorbitaldarstellungen der Verbindung zeigen, dass die Diphenylphosphanylgruppe und auch das Goldatom größere Beiträge zum LUMO beisteuern als in den chalcogensubstituierten Verbindungen. Auch ist das LUMO zu immerhin 6% auf dem Goldatom lokalisiert. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO ist durch die Koordination an das Goldatom um ca. 0.42 eV im Vergleich zu **HK1** abgesenkt worden. Im Vergleich zu den Chalkogenderivaten beträgt die Absenkung nur ca. 0.26 eV, was sich in der geringen Rotverschiebung der Emissionsbande widerspiegelt.

1430

1435

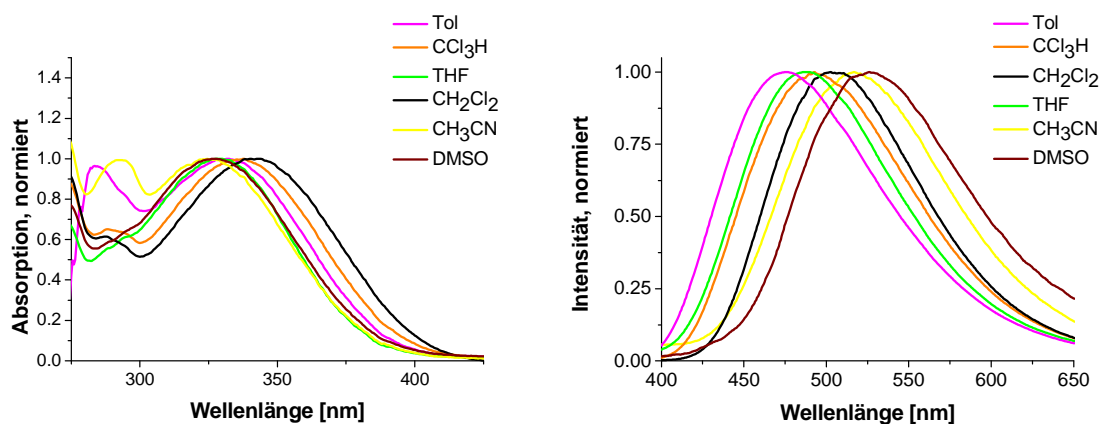
### 4.2.9 HK1-Me und HK3-Me

Wegen ihres salzartigen Charakters konnten die Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me** nicht in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Cyclohexan) vermessen werden.



4.2.9 Abb. 1: Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) von **HK1-Me** und **HK3-Me** in.

1440 Bei diesen Verbindungen ist eine leichte Abhängigkeit der Absorption bezüglich der  
 Polarität des Lösungsmittels festzustellen. Leider sind beide Salze in aliphatischen  
 Lösungsmitteln nicht löslich, so dass ein Vergleich der solvatochromen  
 Verschiebungen der Verbindungen ausbleiben muss. Dennoch unterscheiden sich  
 die Absorptionsmaxima zwischen den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran und  
 1445 Dichlormethan um 14 nm für **HK1-Me** und 12 nm für **HK3-Me**, obwohl diese beiden  
 Lösungsmittel wenig unterschiedliche Polaritäten aufweisen. So ist eine starke  
 Änderung der Dipolmomente dieser Verbindungen beim Übergang zu erwarten.



4.2.9 Abb. 2: Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) der Verbindung **HK3-Me** in diversen Lösungsmitteln.

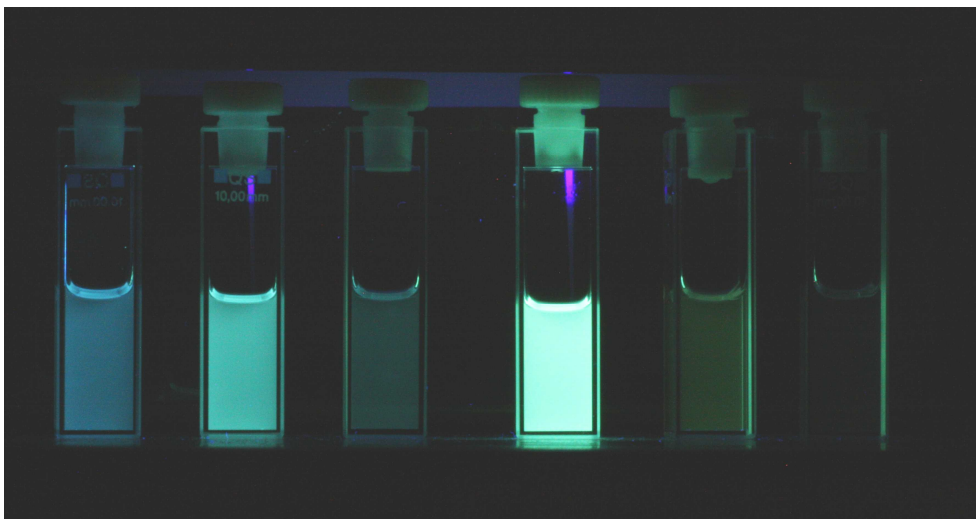
1450 Die optischen Eigenschaften von **HK3-Me** wurden noch in weiteren Lösungsmitteln untersucht, wobei sich zeigte, dass sich diese in DMSO und Acetonitril stark verändern. Dies lässt auf eine Zersetzung der Substanzen bei UV-Bestrahlung in diesen Lösungsmitteln schließen.

4.2.9 Tabelle 1: Optische Eigenschaften der Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1-Me</b>	THF	315	310	469	11000	0.03
<b>HK1-Me</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	329	325	496	10440	0.57
<b>HK3-Me</b>	Toluol	332	338	476	8400	0.15
<b>HK3-Me</b>	CHCl <sub>3</sub>	337	340	493	9100	0.34
<b>HK3-Me</b>	THF	328	336	488	9130	0.03
<b>HK3-Me</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	340	346	504	9060	0.69
<b>HK3-Me</b>	CH <sub>3</sub> CN	325	328	517	11150	0.09
<b>HK3-Me</b>	DMSO	328	373	526	6780	-

1455 Hier konnte eine extrem niedrige Quantenausbeute für Donorlösungsmittel beobachtet werden. Diese scheinen auf Wechselwirkungen zwischen Donorlösungsmittel und Phosphoniumzentrum der Moleküle zurückzuführen zu sein, da für die Chalkogenderivate keine solche Abhängigkeit der Quantenausbeute  
 1460 gefunden werden konnte. Lediglich bei **HK1=O** bleiben auch die Quantenausbeuten in Chloroform weit hinter den in Dichlormethan erreichten Werten zurück.

Während sich in den Absorptionsspektren der Verbindung die Polarität des Lösungsmittels nur bedingt widerspiegelt, zeigt sich im Emissionsspektrum eine eindeutige Reihenfolge der Maxima bezüglich der Polarität des Lösungsmittels.  
 1465 Dabei weist **HK3-Me** das langwelligste Emissionsmaximum der Gruppe **II** auf, vergleicht man ihre Emissionsmaxima in Dichlormethan miteinander. Dies lässt sich deutlich an der Fotografie der Proben unter UV-Licht zeigen.



4.2.8 Abb. 3: Fotografie von **HK3-Me** in verschiedenen Lösungsmitteln unter UV-Bestrahlung v. l. n. r.: Tol, CHCl<sub>3</sub>, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, DMSO.

1470 Auch quantenmechanische Rechnungen für beide Verbindungen wurden durchgeführt, um den Einfluss des Phosphoniumzentrums besser einordnen zu können.

4.2.9 Tabelle 2: Theoretisch erlangte Daten für **HK1-Me** und **HK3-Me**.

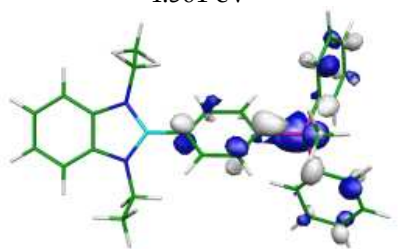
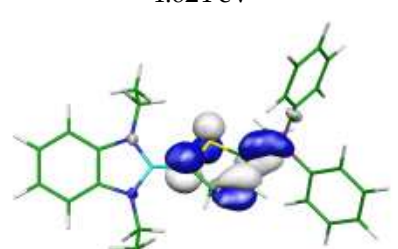
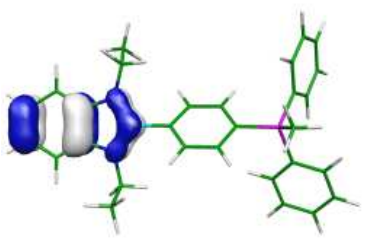
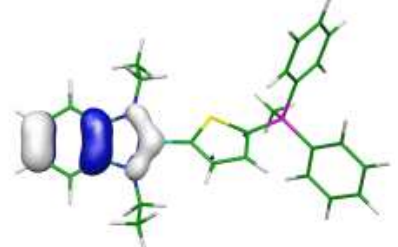
	Dipolmoment [D]	
	$\mu_G$	$\Delta\mu$
<b>HK1-Me</b>	12.6	20.7
<b>HK3-Me</b>	11.3	15.5

1475 Dabei zeigt sich, dass sich das Dipolmoment in **HK1-Me** während des Übergangs wesentlich mehr verändert als in **HK3-Me**. **HK1-Me** weist die größte Änderung des Dipolmoments während des Übergangs dieser Gruppe auf. Auch das Dipolmoment des Grundzustandes nimmt durch die Ausbildung der Phosphonium-Funktion zu. So ist besagtes Dipolmoment in **HK1-Me** doppelt so groß wie in **HK1=O**. In den thienylverbrückten Verbindungen fallen die Veränderungen der Dipolmomente  
1480 ähnlich aus. So zeigt **HK3-Me** auch ein doppelt so großes Dipolmoment im Grundzustand wie **HK3=S**. Die leichtere Polarisierbarkeit der Thienylbrücke drückt sich im kleineren Grundzustandsdipolmoment von **HK3-Me** aus. Die erhaltenen Molekülorbitaldarstellungen machen die beschriebenen Faktoren noch weiter deutlich. Auch spiegelt sich die Rotverschiebung des Emissions- bzw.  
1485 Absorptionsmaximums der Phosphonium-Verbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me** in



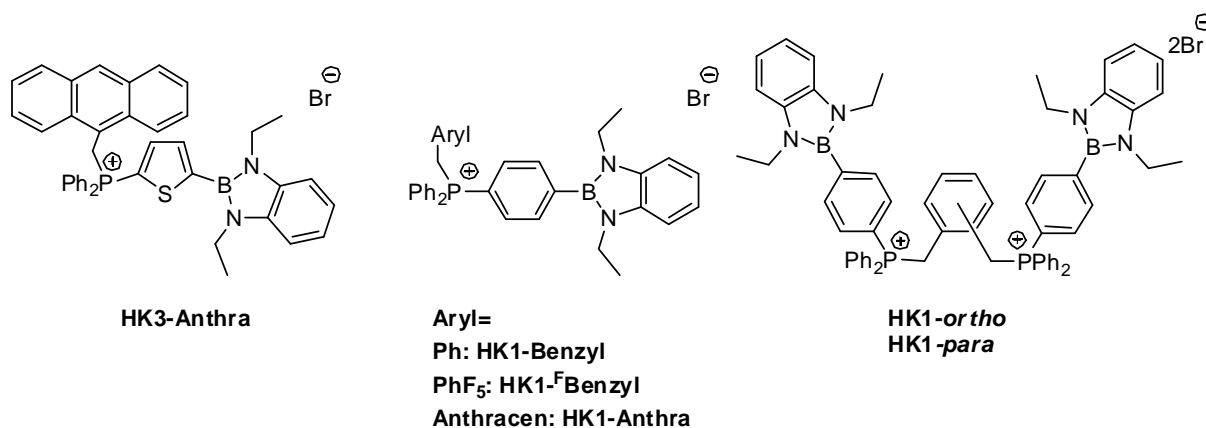
den kleineren HOMO-LUMO-Lücken verglichen mit den unsubstituierten Phosphanen bzw. den anderen Chalkogenderivaten wider.

**4.2.9 Tabelle 3:** Theoretisch erlangte Daten für **HK1-Me** und **HK3-Me**.

	<b>HK1-Me</b>	<b>HK3-Me</b>
LUMO	4.501 eV 	4.624 eV 
HOMO	7.576 eV 	7.723 eV 
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	3.075 eV	3.099 eV

Dabei zeigte sich eine signifikante Verschiebung des sonst auf dem verbrückenden Arylsystem befindlichen LUMOs auf die Diphenylmethylphosphonium-Gruppe des Moleküls. Im Falle der phenylenverbrückten Verbindung **HK1-Me** ist diese Verschiebung besonders deutlich. War in den Chalkogenderivaten z. B. **HK1=O** die phosphorhaltige Endgruppe mit nur 23% am LUMO der Verbindung beteiligt, konnte der Anteil in **HK1-Me** auf 81% gesteigert werden. Hier zeigt sich deutlich der Einfluss der Phosphoniumgruppe auf die optischen Eigenschaften dieser Verbindung. In **HK3-Me** ist die Verschiebung nur geringfügig, was sich auch in den berechneten Übergangsdipolmomenten dieser Verbindung widerspiegelt. War in der Verbindung **HK3=S** das LUMO noch zu 89% auf dem verbrückenden Thiophenring lokalisiert, nimmt dessen Anteil am LUMO in **HK3-Me** nur auf 77% ab. Das HOMO ist, wie es für fast alle Verbindungen dieser Gruppe typisch ist, auf dem 1,3,2-Benzodiazaborolyl-Teil lokalisiert.

### 4.2.10 Optische Eigenschaften der Gruppe III

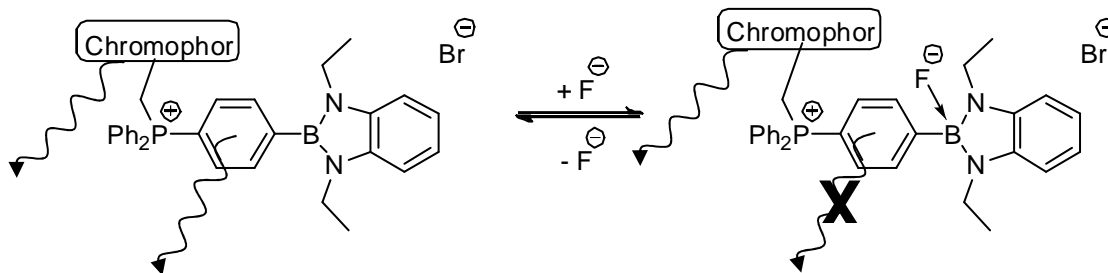


4.2.10 Abb. 1: Die verschiedenen Phosphoniumsalze der Gruppe III.

1505 Diese Gruppe beinhaltet verschiedene Phosphoniumeinheiten, welche über eine Methylenebrücke mit einem weiteren chromophoren Arylsystem verbunden sind.

Ziel der Synthese dieser Gruppe von Verbindungen war es, schaltbare lumineszierende Verbindungen zu schaffen. Während das Emissionslicht der Emissionsspektren im Normalfall eine Überlagerung beider chromophoren Funktionen darstellt, kann durch die Zugabe einer Lewis-Base die Lumineszenz der 1,3,2-Benzodiazaborolylfunktion gelöscht werden. So wäre nur noch die Lumineszenz des anderen Chromophores vorhanden, welches andere optische Eigenschaften aufweist.

1510



4.2.10 Abb. 2: Schematische Darstellung von schaltbaren Lumineszenzfarbstoffen.

1515 Die Verbindungen **HK1-ortho** und **HK1-para** wurden synthetisiert, um die Chromophore nacheinander, also in Reihe, schalten zu können.

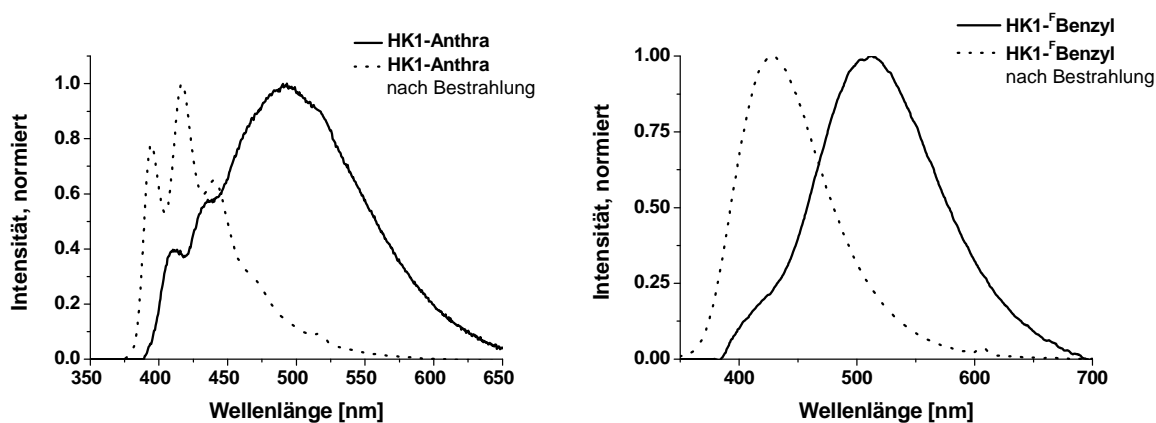
Leider zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen der optischen Eigenschaften dieser Gruppe von Verbindungen, dass sie über eine nur sehr geringe Photostabilität verfügen.

#### 4.2.11 UV/Vis- und NMR-Untersuchungen zur photochemischen Zersetzung von HK1-Anthra und HK1-<sup>F</sup>Benzyl

1520

Alle Phosphoniumsalze, in denen das Phosphoratom über eine Methyleneinheit mit dem jeweiligen Arylsystem verbrückt wird, weisen in Lösung Zersetzungsreaktionen auf. Diese scheinen photoinduziert bei Bestrahlung mit UV-Licht abzulaufen. Daher wurden Proben von **HK1-Anthra** und **HK1-<sup>F</sup>Benzyl** nach einer Stunde Bestrahlung auf etwaige Abweichungen ihrer optischen Eigenschaften untersucht.

1525



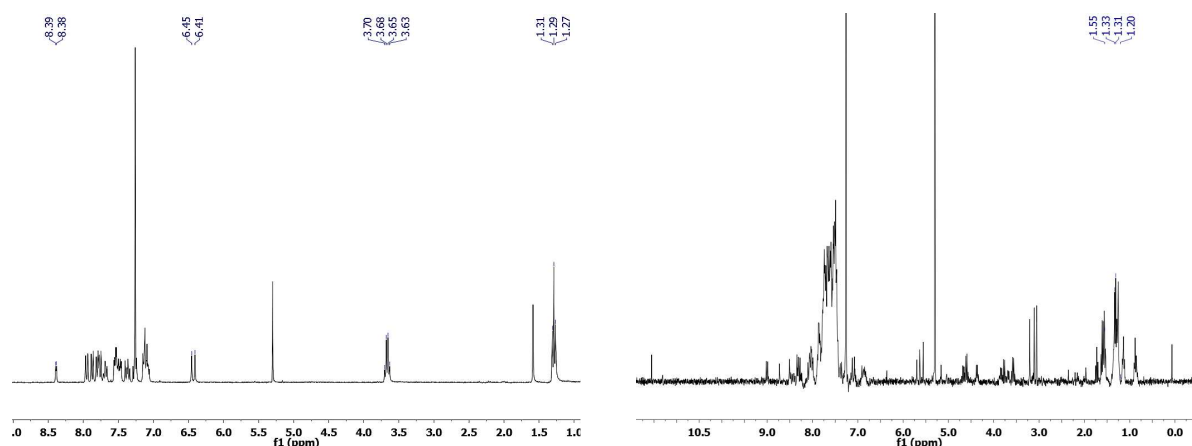
4.2.11 Abb. 1: Emissionsspektren von **HK1-Anthra** (*links*) und **HK1-<sup>F</sup>Benzyl** (*rechts*) vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht.

In beiden Fällen zeigt sich eine deutliche Veränderung der Emissionsspektren. Die Bande verschiebt sich um 80 bzw. 56 nm für **HK1-Anthra** und  $\Delta = 82$  nm für **HK1-<sup>F</sup>Benzyl** zu kürzeren Wellenlängen. Im Falle von **HK1-Anthra** tritt auch ein für Anthracenderivate typisches Bandenmuster in verstärktem Maße auf, welches schon vorher als Signalschulter in der Emissionsbande auszumachen war. Außerdem verfärbten sich beide Proben leicht gelblich.

1530

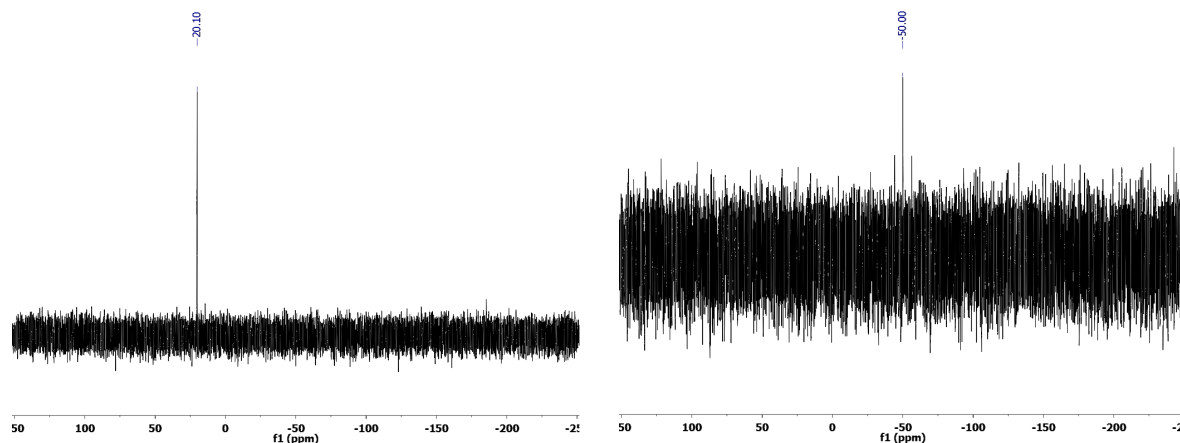
Um Hinweise auf das entstandene Zerfallsprodukt zu erlangen, wurden Proben von **HK1-Anthra** und **HK1-<sup>F</sup>Benzyl** in Chloroform- $d_1$  gelöst und zwei Stunden mit UV-Licht von 254 und 366 nm bestrahlt. Während der Bestrahlung färbten sich beide zuvor farblosen Lösungen gelblich. Anschließend wurden die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Lösung vermessen und mit denen vor der Bestrahlung aufgenommenen verglichen.

1540



4.2.11 Abb. 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **HK1-Anthra** vor (*links*) und nach (*rechts*) Bestrahlung mit UV-Licht.

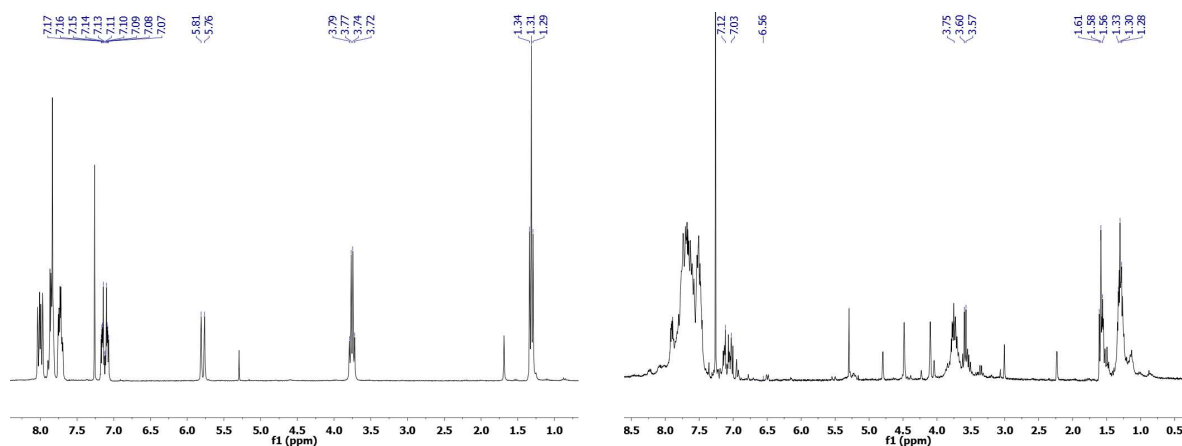
Im Falle von **HK1-Anthra** ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach der Bestrahlung eine Vielzahl zusätzlicher Signale auszumachen. Prägnante Signalsätze (z. B. das Quartet der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Benzodiazaborolyeinheit) sind im erhaltenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mehrmals erkennbar, was auf verschiedene Zersetzungsprodukte hindeutet.



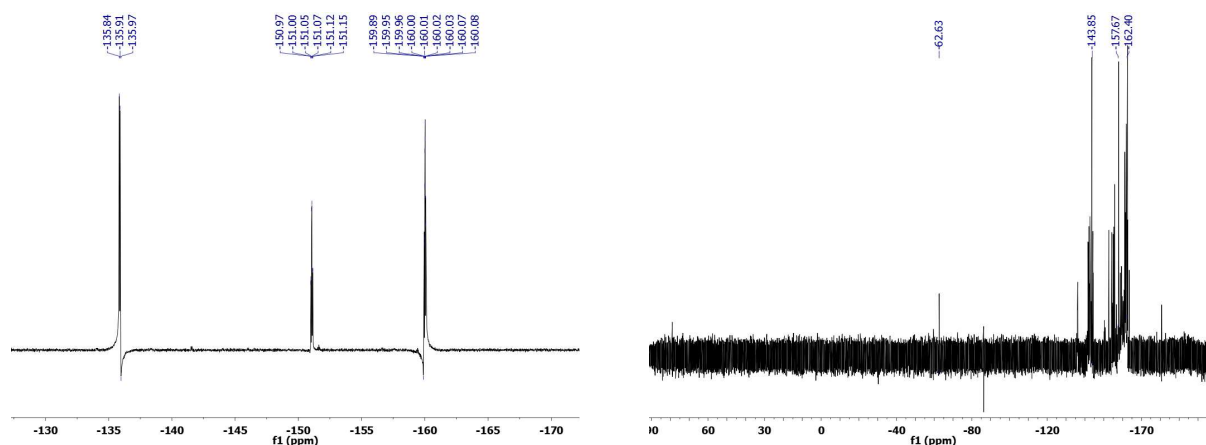
4.2.11 Abb. 3:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von **HK1-Anthra** vor (*links*) und nach (*rechts*) Bestrahlung mit UV-Licht.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach der Bestrahlung weist keinerlei Resonanz auf, welche auf die Anwesenheit von unverändertem **HK1-Anthra** in der Probe schließen lässt. Am deutlich größeren Signal-Rauschen-Verhältnis des Spektrums lässt sich erkennen wie sehr das Signal bei ca.  $\delta = -50$  ppm an Intensität verloren hat. Die Beobachtungen weisen auf einen komplexen Zersetzungsmechanismus mit verschiedenen Endprodukten hin.

Für die Untersuchungen an **HK1-FBenzyl** steht als zusätzliche Sonde noch das  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zur Verfügung.



4.2.11 Abb. 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **HK1-FBenzyl** vor (*links*) und nach (*rechts*) Bestrahlung mit UV-Licht.



4.2.11 Abb. 5:  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **HK1-BenzylF<sub>5</sub>** vor (*links*) und nach (*rechts*) Bestrahlung mit UV-Licht.

Wieder zeigen beide Spektren eine große Anzahl zusätzlicher Signale und wieder sind prägnante Signal-Gruppen nach der Bestrahlung mehrmals auszumachen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind nach der Bestrahlung keine Signale im Rauschen mehr zu identifizieren.

Die Beobachtungen für beide Verbindungen sind sehr ähnlich. So kann angenommen werden, dass der gleiche Reaktionsmechanismus ihrer Zersetzung zugrunde liegt. Außerdem geht die Zersetzung sehr schnell von statten. So konnte bereits nach der zwanzigminütigen Aufnahme des Emissionsspektrums eine farbliche Veränderung

1570 der Probe beobachtet werden. Es ist also nicht auszuschließen, dass die entstehenden  
Zerfallsprodukte, falls sie über Lumineszenzeigenschaften verfügen, sich bereits im  
Spektrum unbestrahlter Substanzen finden lassen. Zwar wurde versucht die  
Verweildauer der einzelnen Proben im Strahlengang des Spektrometers möglichst  
gering zu halten, jedoch war es aufgrund der relativ geringen Quantenausbeute der  
1575 Verbindungen nicht möglich, die Verweildauer derart zu verkürzen, dass eine  
Zersetzung ausgeschlossen werden kann.

Besonders in Zusammenhang mit den Fluorid-Schaltversuchen (vgl. 4.2.13) werden  
die Zerfallsprozesse bedeutend, da die nach Fluoridionenzugabe gewonnenen  
Emissionsspektren denen der Zerfallsprodukte gleichen. Ähnliches gilt für die  
1580 optischen Eigenschaften der Verbindungen in Tetrahydrofuran. Auf diese  
Besonderheiten wird in den Kapitelabschnitten der jeweiligen Verbindungen  
eingegangen.

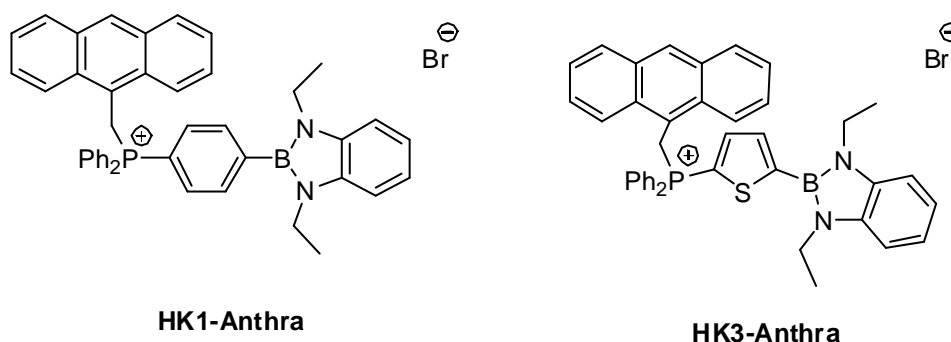
In der Literatur lassen sich verschiedene Beispiele für den Zerfall von benzyllischen  
Phosphoniumsalzen finden. So berichteten bereits LEQUAN *et al.* vom  
1585 photoinduzierten Zerfall des 4'-[Methyl(diphenyl)phosphonio-biphenyl-4-yl]-  
triphenylborates XXXIV.<sup>[27]</sup> Dabei nahmen die Autoren, aufgrund von Berichten über  
die Photoinstabilität von Triphenylcyanoboraten, die homolytische Spaltung der Bor-  
Kohlenstoff-Bindung an. Die so entstandenen Radikale könnten mit dem  
Lösungsmittel abreagieren.<sup>[53]</sup>

1590 Auch wenn es keinen Beweis für die Beteiligung von Radikalen am  
Zersetzungsprozess gibt, weist doch die große Bandbreite von  
Zersetzungsprodukten auf einen Mechanismus hin, in welchen Radikale involviert  
sind. YAGCI *et al.* zeigten, dass sich verschiedene Allyl-Phosphoniumsalze als  
Radikalquelle in thermo- und photoinduzierten kationischen Polymerisationen  
1595 eignen.<sup>[54]</sup>

Bedingt durch diese Zersetzungsprozesse ist es nicht möglich, genaue Aussagen  
darüber zu treffen, ob die beobachteten Auswirkungen auf die optischen  
Eigenschaften der verschiedenen Phosphoniumsalze durch Fluorid-Ionenzugabe  
(vgl. 4.2.13; 4.2.15 und 4.2.17) bzw. durch verschiedene Lösungsmittel auf

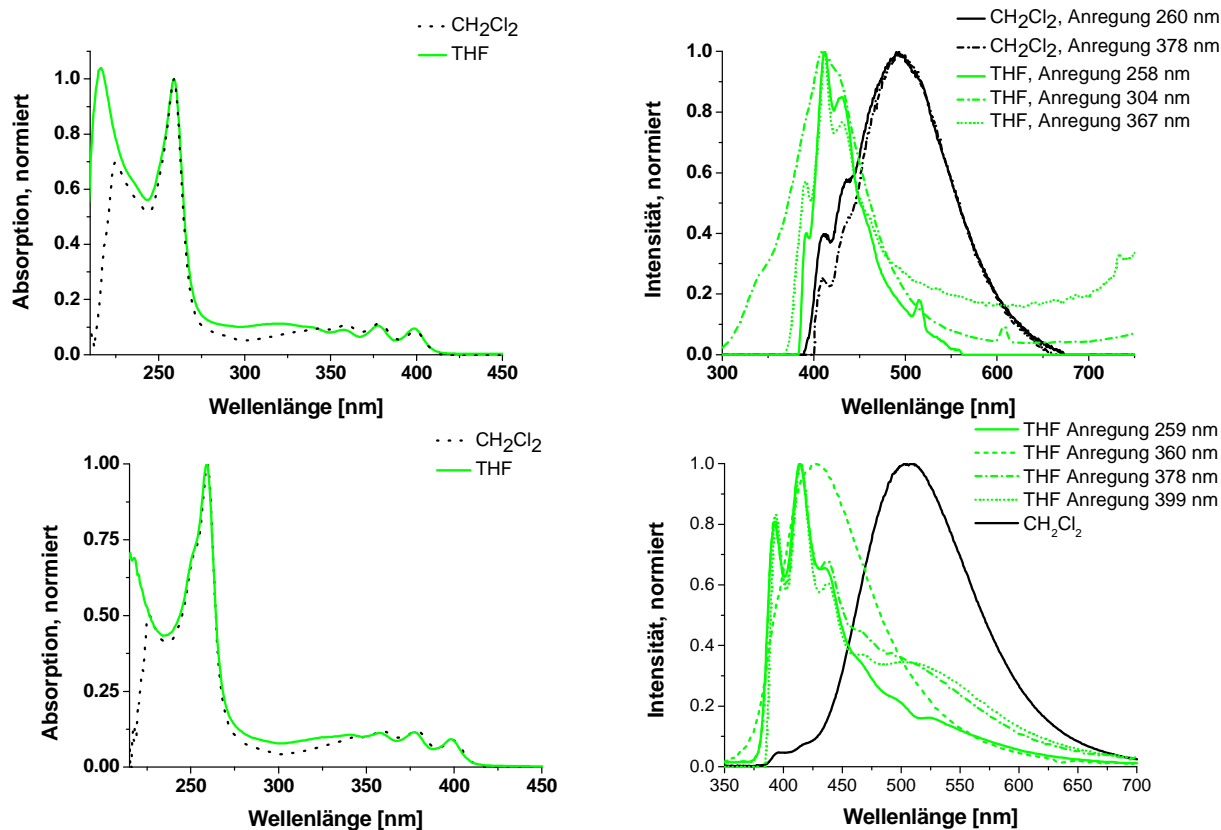
1600 Interaktionen mit den betreffenden Substanzen oder auf das Auftreten etwaiger Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind.

4.2.12 HK1-Anthra und HK3-Anthra



4.2.12 Abb. 1: Die Verbindungen HK1-Anthra und HK3-Anthra.

Die optischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen wurden in Tetrahydrofuran und Dichlormethan untersucht. Beide zeigen mehrere Absorptions- und Anregungsmaxima, welche auf verschiedene Übergänge im Molekül hinweisen.



4.2.12 Abb. 2: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Verbindungen HK1-Anthra (oben) und HK3-Anthra (unten).

Außerdem zeigen sie abhängig vom Lösungsmittel und der Anregungswellenlänge verschiedene Emissionsbanden. In den Absorptionsspektren ist das Bandenmuster der Anthracen-Einheit deutlich zu erkennen. Auch in den Emissionsspektren zeigt



sich die besagte Bandenstruktur, wobei sie in Dichlormethan nur sehr schwach, in Tetrahydrofuran dagegen sehr deutlich in Erscheinung tritt.

**4.2.12 Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der Verbindungen **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1-Anthra</b>	THF	259, 358, 378, 398	258, 304	412, 430	8400-15580	An: 258 nm: 0.01 An: 304 nm: 0.21
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	259, 359, 378, 399	260, 359, 378, 400	492	5180- 18640	An: 260 nm: 0.05 An: 378 nm: 0.08
<b>HK3-Anthra</b>	THF	259, 340, 358, 378, 398	257, 318, 367, 389	414 / 428	14770 / 6700 / 3040 / 1620 15940 / 7870 / 4210 2790/	An: 257 nm: 0.01 An: 367nm: 0.02
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	260, 344, 379, 400	259, 360, 378, 399	506	19150 / 8750 / 7340 / 5980	An: 259 nm: 0.13 An: 360 nm: 0.25

1615

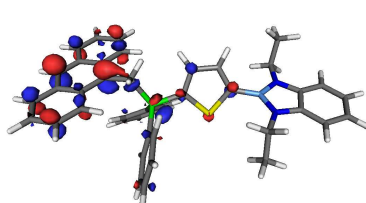
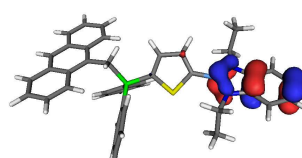
Bei beiden Verbindungen zeigt sich, dass die Quantenausbeuten in Tetrahydrofuran vergleichsweise gering ausfallen. Diese Eigenschaft wurde auch für die Phosphoniumverbindungen **HK1-Me** und **HK3-Me** beobachtet. Die einzige Ausnahme bildet hier die phenylenverbrückte Verbindung. Wenn diese bei 304 nm angeregt wird, zeigt sie ihre höchste Quantenausbeute in THF. Allerdings ist es ungewiss, ob die sehr breite Emissionsbande alleinig der Verbindung **HK1-Anthra** zugeordnet werden kann oder ob die oben diskutierten Zersetzungsreaktionen der Grund für die hohe Fluoreszenz-Intensität sind. Im Falle der Verbindung **HK3-Anthra** ergibt sich ein anderes Bild. Hier wird in Dichlormethan nur eine Emissionsbande detektiert. In Tetrahydrofuran jedoch werden je nach Anregungs-Wellenlänge verschiedene Emissionsbanden beobachtet.

1620

1625

Für die Verbindung **HK3-Anthra** wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Die daraus erhaltenden Molekülorbitaldarstellungen zeigen, dass die starke Beteiligung der Benzodiazaboroly-Einheit am HOMO auch in dieser Verbindungsklasse erhalten bleibt. Das LUMO jedoch ist über das Phosphoratom hinaus bis auf die Anthracenyl-Gruppe lokalisiert.

4.2.12 **Tabelle 2:** Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen der Verbindung **HK3-Anthra**.

	<b>HK3-Anthra</b>
LUMO	 <p>-4.42 eV</p>
HOMO	<p>-7.4 eV</p> 
$\Delta(\text{HOMO-LUMO})$	2.97 eV

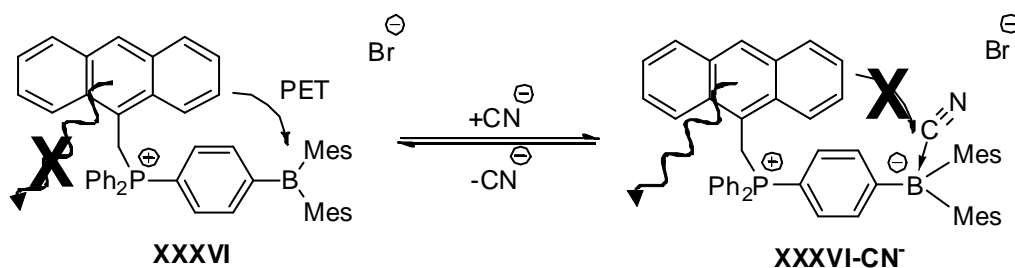
Die Anthracenyl-Gruppe ist mit 60 % am LUMO beteiligt und der HOMO-LUMO-Abstand der geringste, der in der Serie von neuen Verbindungen berechnet wurde.

Die TD-DFT-Rechnungen zeigen außerdem, dass die erste Anregung nicht allein in das LUMO der Verbindung stattfindet. So ist am ersten Übergang das LUMO+1 beteiligt, welches zu großen Teilen auf dem Thiophenring des Moleküls lokalisiert ist (63%). Dabei ist die Oszillatorstärke ( $f$ ) dieses Übergangs mit  $f= 0.24$  niedriger als die für den reinen HOMO-LUMO-Übergang der Verbindung **HK3-Me** bestimmte Oszillatorstärke von  $f= 0.32$ . So wird das sporadische Auftreten von der für Anthracen-Derivate charakteristischen Bandenstruktur in den Emissionsspektren der Verbindung von den quantenmechanischen Rechnungen bestätigt. Da im Zuge der

optischen Anregung zwei verschiedene angeregte Zustände populiert werden können, kann (zumindest im Sinne der Absorption) das in Abschnitt 4.2.10 postulierte Verhalten dieser Verbindungsklasse experimentell bestätigt werden.

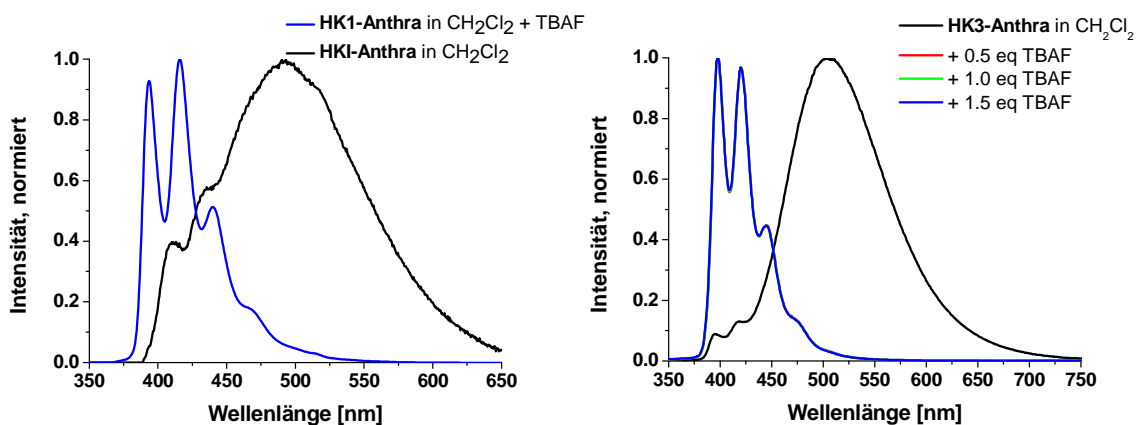
#### 4.2.13 Schaltversuche mit Lewis-Basen

Auch GABBAÏ *et al.* stellten ein anthracenyl-substituiertes Phosphoniumsalz und seine optischen Eigenschaften vor. Dabei beobachteten die Autoren eine Zunahme der Lumineszenzintensität bei Zugabe von Cyanidionen. Sie erklärten dies mit einem durch Cyanidionenzugabe blockierten intramolekularen photoinduzierten Elektronentransferprozess (**Abb. 1**).<sup>[30]</sup>



4.2.13 **Abb. 1:** Intramolekularer photoinduzierter Elektronentransferprozess in XXXVI.

Das in **HK1-** bzw. **HK3-Anthra** ein solches Verhalten nicht beobachtet wird, ist aufgrund der wesentlich geringeren  $\pi$ -Akzeptor-Fähigkeit der Benzodiazaboroly-Gruppe, verglichen mit der Dimesitylboryl-Gruppe nicht verwunderlich. Für **XXXVI** beschreiben die Autoren keinerlei Anzeichen für photoinduzierte Zerfallsreaktionen. In den Emissionsspektren der Verbindungen **HK1-Anthra** und **HK3-Anthra** wird auch ohne Fluoridionen- oder Cyanidzugabe eine intensive Emissionsbande beobachtet. Nach deren Zugabe verändert sich jedoch das in Dichlormethan erhaltene Emissionsspektrum drastisch (**Abb. 2**).



4.2.13 **Abb. 2:** Emissionsspektren vor und nach der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) der Verbindungen **HK1-Anthra** (links) und **HK3-Anthra** (rechts).

Nach der Zugabe tritt eine verstärkte Bandenstruktur im Emissionsspektrum auf. Zusätzlich verschiebt sich die jeweilige Emissionsbande um 76 nm in **HK1-Anthra** und um 86 nm im Falle von **HK3-Anthra** zu kürzeren Wellenlängen. Die Emissionsspektren weisen jedoch keine Unterschiede auf, wenn verschiedene Mengen (gezeigt: 0.5, 1.0 und 1.5 Äquivalente) der Fluoridionenquelle Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) hinzugegeben werden (**Abb. 2, rechts**).

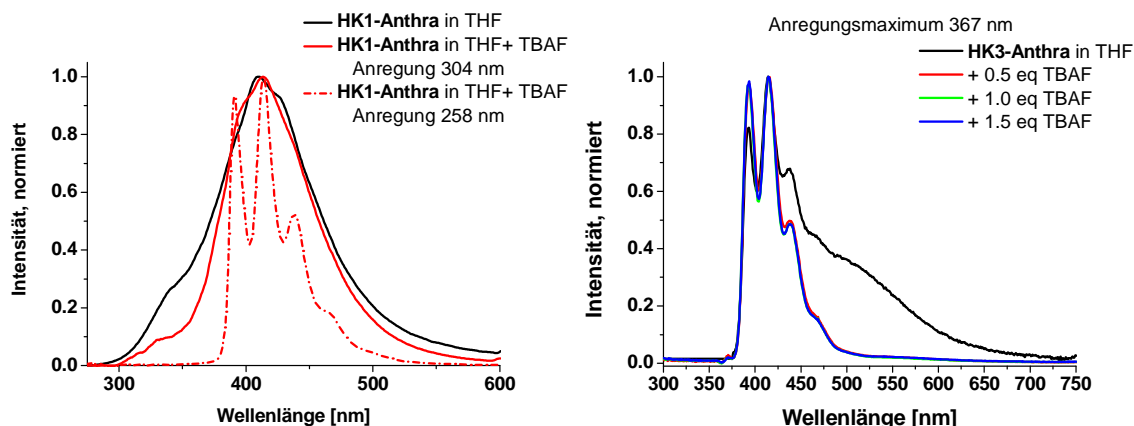
Auch ähneln die nach der Fluoridionenzugabe erhaltenden Emissionsspektren stark jenen, welche ohne Ionenzugabe in Tetrahydrofuran erhalten werden (**4.2.12 Abb. 2**). Eine mögliche Erklärung ist, dass zwei Übergänge, welche beide zur Lichtemission führen, nebeneinander vorliegen (vgl. **4.2.10 Abb. 2**). Ist einer der Übergänge von der Benzodiazaborolyl-Funktion abhängig, so sollte er in Tetrahydrofuran über eine sehr geringe Intensität verfügen. Besonders wenn man berücksichtigt, dass für die Systeme **HK1-Me** und **HK3-Me** in Tetrahydrofuran äußerst geringe Quantenausbeuten beobachtet wurden ( $\Phi_f = 0.03$  für **HK1-Me** und **HK3-Me**, vgl. **4.2.9**).

Verhindert man durch die Fluoridionenzugabe diesen Übergang, ist es verständlich, dass sich die Emissionsspektren, welche in Tetrahydrofuran und nach der Fluoridionenzugabe in Dichlormethan erhalten werden, gleichen.

In Dichlormethan hingegen beobachtet man eine Überlagerung der Emissionsbanden beider Übergänge im Molekül. Eine weitere Erklärung ist natürlich, dass die bei der

photoinduzierten Zersetzung entstehenden Radikale schneller mit Tetrahydrofuran reagieren können als mit Dichlormethan (vgl. 4.2.11).

1685

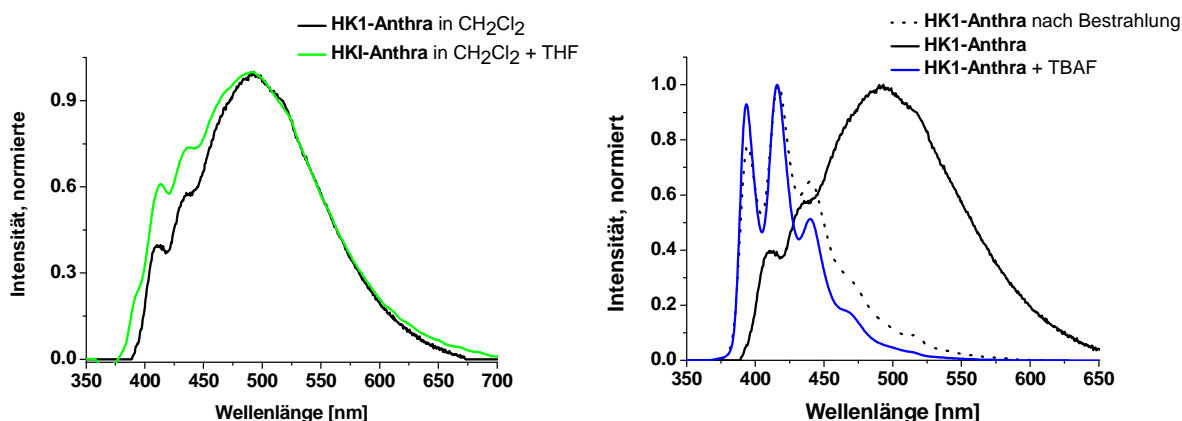


4.2.13 Abb. 4: Emissionsspektren vor und nach der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) der Verbindungen **HK1-Anthra** (links) und **HK3-Anthra** (rechts) in Tetrahydrofuran.

Dass die Veränderung der Emissionsspektren auf der Anwesenheit von Fluoridionen in der Probe zurückzuführen ist, wird durch Schaltexperimente in Tetrahydrofuran selbst bestätigt. Sie zeigen klar eine Veränderung der Emissionsspektren nach der Fluoridionenzugabe (Abb. 4). Im Falle der Verbindung **HK1-Anthra** wird nach Fluoridionenzugabe ein weiteres Anregungsmaximum festgestellt, welches zu einer leicht veränderten Emissionsbande führt. In der bei einer Anregungswellenlänge von 258 nm erhaltenen Emissionsbande ist die Bandenstruktur der Anthracen-Einheit deutlich zu erkennen.

1690

1695



4.2.13 Abb. 5: Emissionsspektren von **HK1-Anthra** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vor und nach THF Zugabe (links), Vergleich der Emissionsspektren von **HK1-Anthra** nach Fluoridionenzugabe und nach Bestrahlung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (rechts).

1700 Die Zugabe von etwas Tetrahydrofuran zu Proben von **HK1-Anthra** in  
Dichlormethan führt zu keiner vergleichbaren Veränderung der erhaltenen  
Emissionsspektren, wie sie durch die Zugabe von Fluoridionen hervorgerufen wird.  
Lediglich eine Signalschulter in der Emissionsbande nimmt etwas an Intensität zu  
(**Abb. 5 links**). Interessanterweise ähneln die nach der Fluoridionenzugabe erhaltenen  
1705 Emissionsspektren denen, welche nach einstündigem Bestrahlen der Proben in  
Dichlormethan erhalten werden (**Abb. 5 rechts**). So scheint die Lumineszenz der  
erhaltenden Zersetzungsprodukte nur von der Anthracen-Einheit des Moleküls  
herzurühren.

Für **HK3-Anthra** wurden die Quantenausbeuten für die zwei prominentesten  
1710 Anregungsmaxima (259 und 378 nm) nach Zugabe verschiedener Mengen TBAF  
bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Quantenausbeute des Überganges bei 259 nm  
durch die Zugabe von TBAF, innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen, nahezu  
unverändert bleibt (0.13 vs. 0.20).

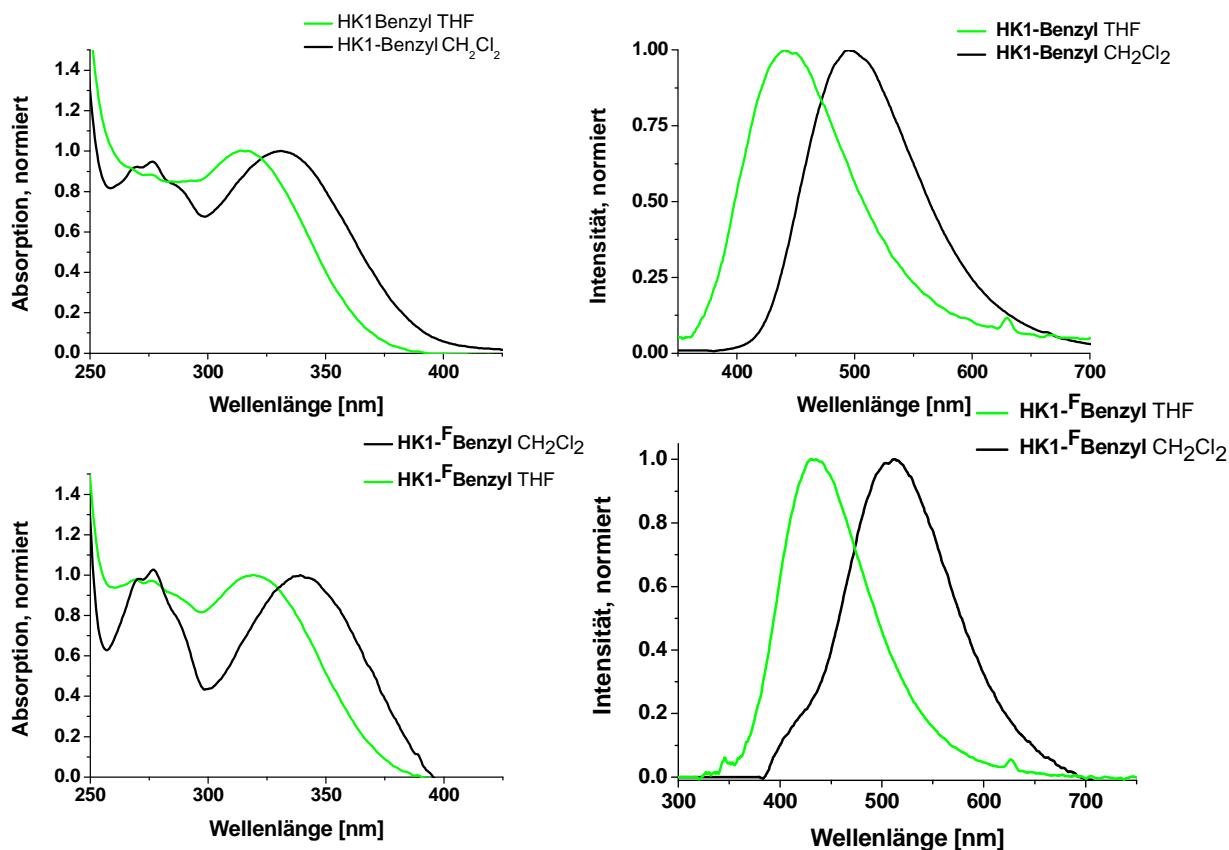
Der Übergang bei einer Anregungswellenlänge von 378 nm nimmt allerdings durch  
1715 die Zugabe von TBAF in seiner Quantenausbeute zu (0.25 vs. 0.67). Der Grund für  
diese Steigerung ist jedoch nur die Abnahme der Absorption um eine Zehnerpotenz.  
Die Größenordnung der Fluoreszenzintensität bleibt dabei unverändert. Vermutlich  
überlagerten sich vor der Zugabe die Absorptionen zweier Übergänge, so wurde für  
die Berechnung der Quantenausbeute eine zu hohe Absorption angenommen.

1720

**4.2.13 Tabelle 1:** Absorption, integrale Fluoreszenzintensität und Quantenausbeuten von **HK3-Anthra** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach Zusatz von TBAF bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

Äquivalente TBAF	Anregungswellenlänge [nm]	Absorption	Integrale Fluoreszenzintensität	Φ <sub>f</sub>
0.0	259	0.87	7.964·10 <sup>9</sup>	0.13
	360	0.10	1.824·10 <sup>9</sup>	0.25
0.5	259	0.8465	1.156·10 <sup>10</sup>	0.20
	378	0.0435	1.817·10 <sup>9</sup>	0.61
1.0	259	0,7951	1.081·10 <sup>10</sup>	0.20
	378	0.0343	1.662·10 <sup>9</sup>	0.72
1.5	259	0.7446	1.007·10 <sup>10</sup>	0.20
	378	0.0333	1.511·10 <sup>9</sup>	0.67

### 4.2.14 Optische Eigenschaften der Verbindungen HK1-Benzyl und HK1-F-Benzyl



4.2.14 Abb. 1: Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) von **HK1-Benzyl** (*oben*) und **HK1-F-Benzyl** (*unten*).

1725

Der elektronenziehende Charakter der Pentafluorphenyl-Funktion wirkt sich auf die optischen Eigenschaften von **HK1-F-Benzyl** aus. So absorbieren die Derivate **HK1-Benzyl** und **HK1-F-Benzyl** in Dichlormethan bei 331 bzw. 277 und 339 nm, während in THF zwei Maxima bei 316 bzw. 269 und 319 nm gemessen werden.



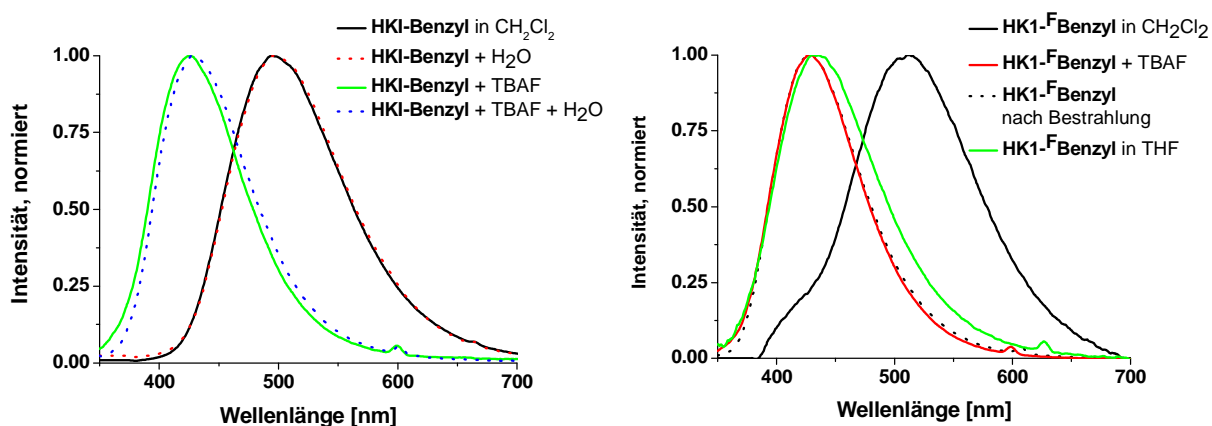
1730 **4.2.14 Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der Verbindungen **HK1-Benzyl** und **HK1-FBenzyl**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1-Benzyl</b>	THF	316	316	444	9440	0.09
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	331	333	496	9640	-
<b>HK1-FBenzyl</b>	THF	269, 319	312	432	9140	0.09
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	277, 339	278, 338	512	16760, 9530	0.38

Das Emissionsmaximum in Dichlormethan ist um 16 nm nach 512 nm rotverschoben, wenn man es mit dem Emissionsmaximum der Verbindung **HK1-Benzyl** (496 nm) vergleicht. In Tetrahydrofuran weist allerdings die fluorfreie Verbindung **HK1-Benzyl** das stärker rotverschobene Emissionsmaximum auf ( $\Delta = 12$  nm). Die Form der Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren sind jedoch untereinander nahezu deckungsgleich. Vergleicht man die Stokes-Verschiebungen der Verbindungen **HK1-FBenzyl** und **HK1-Benzyl**, so ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Sie sind für die partiell fluoriierte Verbindung jeweils 400 cm<sup>-1</sup> bzw. um 110 cm<sup>-1</sup> kleiner. Für **HK1-Benzyl** kann aus den erhaltenen Spektren in Dichlormethan leider keine verlässliche Quantenausbeute erhalten werden. Wieder zeigt sich eine weitaus geringere Quantenausbeute im Donorsolvenz Tetrahydrofuran.

#### 4.2.15 Schaltversuche mit Lewis-Basen

Die Verbindungen **HK1-Benzyl** und **HK1-FBenzyl** wurden auf ihre Wechselwirkungen mit Fluoridionen untersucht. Dabei zeigt sich eine starke Veränderung der Absorptions- und Emissionsspektren nach der Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF).



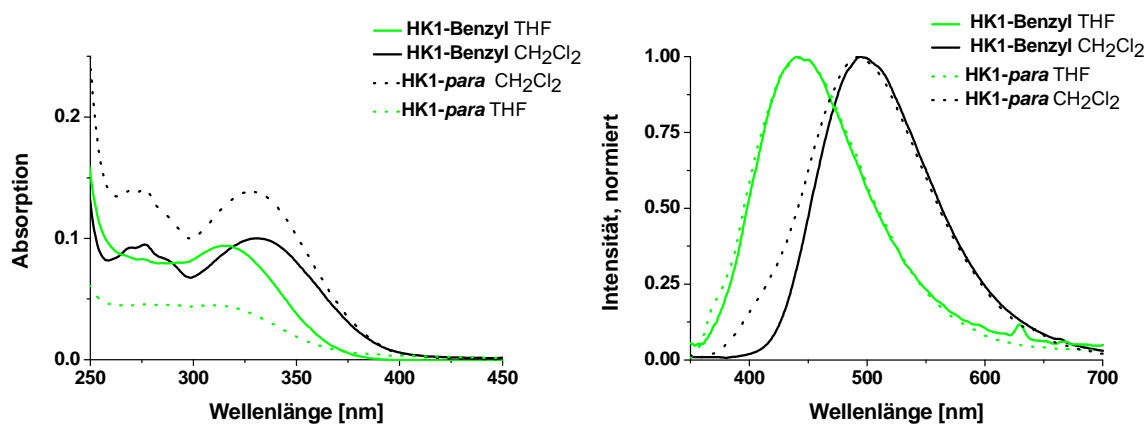
1750 4.2.15 Abb. 1: Emissionsspektren von **HKI-Benzyl** (links) und **HK1-FBenzyl** (rechts).

Zusätzlich wurde etwas Wasser zu den Proben gegeben, um auszuschließen, dass die beobachteten Effekte nur auf die in der Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung enthaltenen Wasserspuren zurückzuführen sind. Dabei zeigten sich durch die Zugabe von Wasser keine signifikanten Auswirkungen auf die Lage der Emissionsmaxima. Durch Fluoridionen verschiebt sich in beiden Fällen das Emissionsmaximum von 496 nm für **HKI-Benzyl** bzw. 512 nm für **HK1-FBenzyl** auf 426 nm. Die Emissionsbanden nach der Zugabe von TBAF verhalten sich nahezu deckungsgleich zu den Emissionsbanden welche in Tetrahydrofuran bzw. nach Bestrahlung der jeweiligen Verbindungen beobachtet werden können. Es bleibt also weiterhin fraglich, ob die beobachteten Änderungen allein auf Zersetzung der Probensubstanz zurückzuführen sind, oder ob mehrere verschiedene Effekte zu gleichen Beobachtungen führen.

1760

### 4.2.16 Optische Eigenschaften der Verbindung **HK1-para**

Auch die Verbindung **HK1-para** wurde auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.



1765 **4.2.16 Abb. 1:** Absorption- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) von **HK1-Benzyl** und **HK1-para**.

Die Absorptions- und Emissionsbanden der Verbindung **HK1-para** unterscheiden sich nur geringfügig von den Banden der einfach substituierten Verbindung **HK1-Benzyl**. Dabei weist **HK1-para** im Gegensatz zu der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung nur die Hälfte der Absorptionsintensität in Tetrahydrofuran auf. Auch zeigen die Emissionsbanden der Verbindung etwas mehr Intensität bei kürzeren Wellenlängen.

1770

**4.2.16 Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der Verbindung **HK1-para**.

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes-Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
<b>HK1-para</b>	THF	311	316	444	9400	0.07
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	328	325	492	10180	0.33

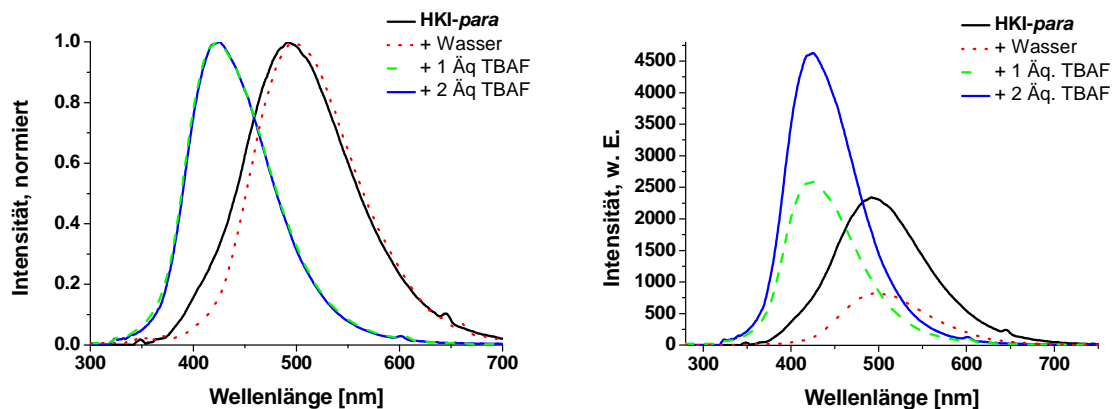
Wieder beobachtet man die für diese Gruppe chemischer Verbindungen typische geringe Quantenausbeute in Tetrahydrofuran.

### 4.2.17 Schaltversuche mit Lewis-Basen

1775

Das Ziel einer Verbindung, dessen Benzodiazaborolyl-Funktionen nacheinander mit Fluoridionen besetzt werden können, wurde nicht erreicht. Die normierten Spektren der Verbindung **HK1-para** sind für 1 bzw. 2 Äquivalente Fluoridionen deckungsgleich. Allerdings zeigen die unnormierten Spektren eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse bei Zugabe von 1 bzw. 2 Äquivalenten TBAF. Die Zugabe

1780 selbst bewirkt eine Verschiebung der Emissionsbande um ca. 70 nm zu kürzeren Wellenlängen. Vergleichbare Emissionseigenschaften zeigten auch andere zweifach substituierte 1,3,2-Benzodiazaboroly1-Systeme bei der Zugabe von 1 bzw. 2 Äquivalente Fluoridionen.<sup>[55]</sup>



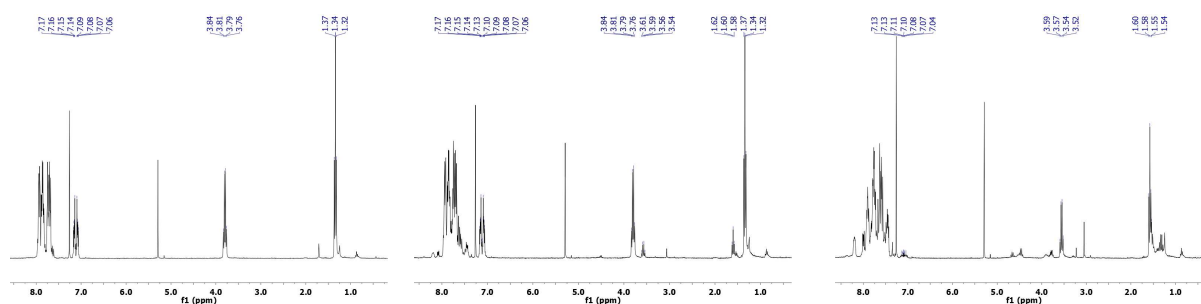
4.2.17 Abb. 1: Emissionsspektren von **HK1-para** nach TBAF-Zugabe, normiert (*links*); unnormiert (*rechts*).

1785

#### 4.2.18 UV/Vis- und NMR-Untersuchungen zur Zersetzung von HK1-Phenyl unter UV-Licht.

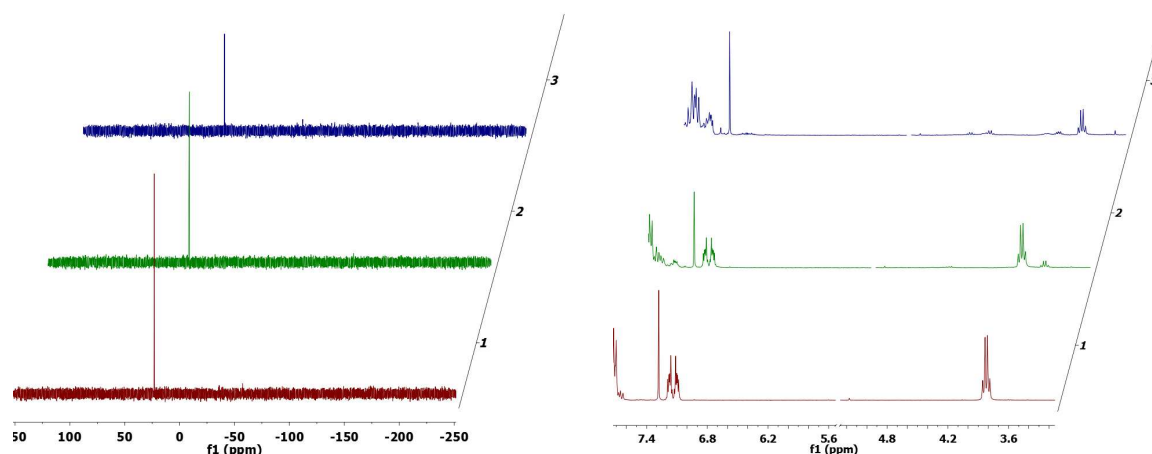
1790 Auch die photochemische Stabilität von **HK1-Phenyl** wurde untersucht. In dieser Verbindung ist das Phosphoratom nicht über eine Methylenbrücke sondern direkt mit einem zusätzlichen Aryl-System verbunden. Daher wurde sich eine erhöhte Stabilität dieser Verbindung gegenüber UV-Licht erhofft.

Zur Untersuchung der Photostabilität wurde eine Probe von **HK1-Phenyl** in CDCl<sub>3</sub> mit UV-Licht bestrahlt.



1795 **4.2.18 Abb. 1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **HK1-Phenyl** vor (*links*), nach 30 min (*mitte*) und nach 1 h (*rechts*) Bestrahlung mit UV-Licht.

1800 Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen eine Zersetzung der Verbindung nach Bestrahlung mit UV-Licht an. Dabei ist auffällig, dass im Gegensatz zu den Phosphoniumsalzen welche über eine Methylenbrücke verfügen, die Zersetzungsreaktionen weit langsamer abzulaufen scheinen. Außerdem sind weit weniger zusätzliche Signale nach der Bestrahlung zu beobachten (vgl. 4.2.11). Die Signale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum bleiben nahezu unverändert, was beweist, dass die Tetraphenylphosphonium-Einheit nach Bestrahlung unverändert im Molekül vorliegt.

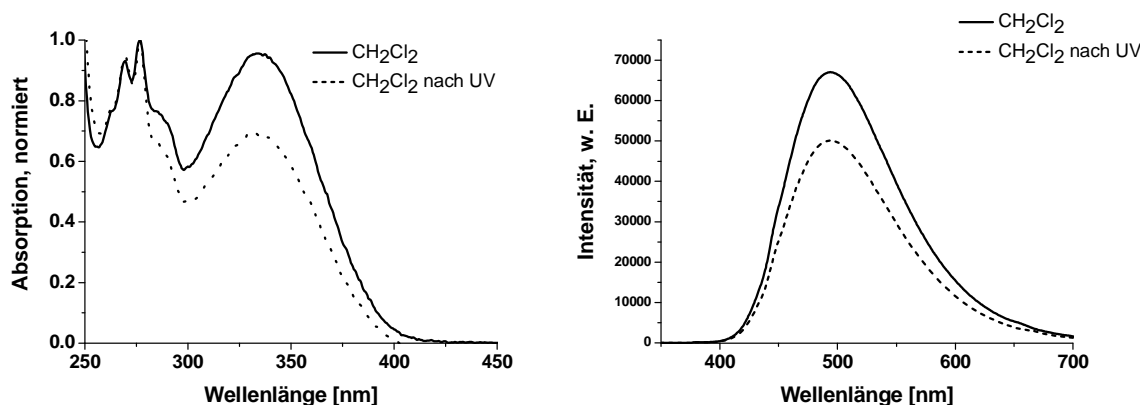


1805 **4.2.18 Abb. 2:** Vergleich der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **HK1-Phenyl** (*links*) und  
 Detailausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (*rechts*).

Im Detailschnitt der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung ist zu beobachten, dass ein charakteristisches Multiplett im aromatischen Bereich des Spektrums, welches durch die am Phenylring der Benzodiazaboroly-Einheit gebundenen Wasserstoffe verursacht wird, und daneben ein Quartett für die Methylenheiten der am Stickstoff des Heterocyclus substituierten Ethylgruppen nach der Bestrahlung nicht mehr detektiert werden.

Das Auftreten des Zersetzungsproduktes ruft ein leicht zu hohem Feld verschobenes, Quartett hervor. Zusätzlich kann im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nach dem Bestrahlen kein Signal für die 1,3,2-Benzodiazaboroly-Einheit mehr identifiziert werden. Etwaige Signale des Zersetzungsprodukts können neben dem Signal des Borosilikatglases nicht nachgewiesen werden. Demnach ist die Tetraphenylphosphonium-Einheit der Verbindung **HK1-Phenyl** resistent gegen UV-Strahlung, die 1,3,2-Benzodiazaboroly-Einheit wird jedoch bei Bestrahlung unter Zersetzung abgespalten.

1820 Die UV/Vis- Spektren der Verbindung welche nach der Bestrahlung erhalten werden bestätigen diese Vermutung.



4.2.18 Abb. 3: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **HK1-Phenyl** vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht in Dichlormethan.

1825 Die photoinduzierte Zersetzung von **HK1-Phenyl** wurde in Dichlormethan-Lösung untersucht. Leider zeigte die Verbindung eine zu geringe Löslichkeit in Tetrahydrofuran, um verlässliche Ergebnisse in diesem Lösungsmittel zu erhalten. Die Absorptionsbanden von **HK1-Phenyl** verschieben sich nach der Bestrahlung mit UV-Licht nicht. Lediglich die Intensität der Bande bei 301 nm nimmt etwas ab.

1830 Im Falle der Emission ist auch keine Verschiebung der Maxima auszumachen, nur die Emissionsintensität ist nach der Bestrahlung mit UV-Licht geringer. So nimmt auch die Quantenausbeute der Probe nach der Bestrahlung nicht signifikant ab (Tabelle 1).

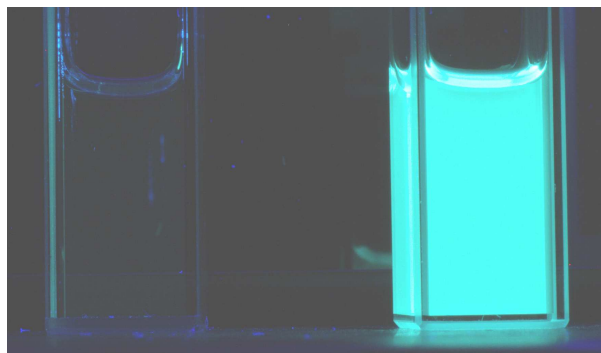
4.2.18 Tabelle 1: Optische Eigenschaften der Verbindung **HK1-Phenyl**.

	Lösungsmittel	$\lambda_{A, \max}$ [nm]	$\lambda_{An, \max}$ [nm]	$\lambda_{E, \max}$ [nm]	Stokes Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Quantenausbeute $\Phi_f$
Vor Bestrahlung	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	331	331	494	9570	0.71
Nach Bestrahlung	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	334	334	494	9460	0.74

1835

So zersetzt sich **HK1-Phenyl**, im Gegensatz zu **HK1-Anthra**, bei der Bestrahlung mit UV-Licht zu Verbindungen welche keine erkennbare Absorptions- noch Emissionseigenschaften aufweisen.

1840 Dabei ist die Quantenausbeute von **HK1-Phenyl** mit  $\Phi_f = 0.71$  die höchste welche in  
allen phosphoniumsalzartigen Donor-Akzeptor-Verbindungen berichtet werden  
kann. Das Emissionsmaximum von  $\lambda_{E, \max} = 494 \text{ nm}$  in Dichlormethan ist für  
**HK1-Phenyl** sehr gut vergleichbar mit  
den benzyliischen Verbindungen  
**HK1-para** und **HK1-Benzyl**. Zwar konnte  
1845 **HK1-Phenyl** nur in einem Lösungsmittel  
vermessen, jedoch kann mit großer  
Sicherheit angenommen werden, dass es  
sich bei der Verbindung um eine Donor-  
Akzeptor-Verbindung handelt, sind doch  
1850 die Stokes-Verschiebungen von **HK1-Benzyl** ( $9640 \text{ cm}^{-1}$ ) und **HK1-Phenyl**  
( $9570 \text{ cm}^{-1}$ ) in Dichlormethan sehr ähnlich.

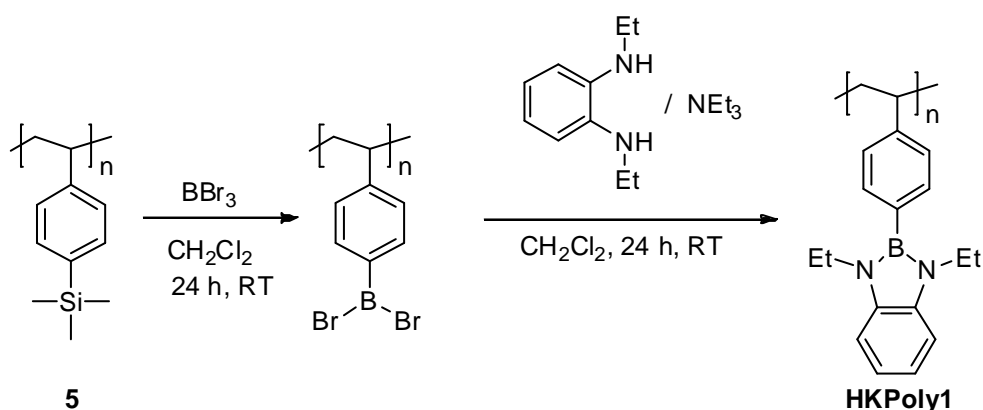


4.2.18 Abb. 4: Fotografie von **HK1-Phenyl** in  
THF (*links*) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (*rechts*).



### 4.3 Synthese und optische Eigenschaften von 1,3,2-benzodiazaborolfunktionalisierter Polystyrolen

1855 Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte Poly[4-(1',3'-diethyl-1'2'3'-  
 benzodiazaborolyl)styrol] **HKPoly1**, das erste 1,3,2-benzodiazaborolfunktionalisierte  
 Polystyrol dargestellt werden.<sup>[56]</sup> Die Synthese war über den selektiven Silizium-Bor-  
 Austausch, welcher am Poly[4-(trimethylsilyl)styrol] **5** durchgeführt wurde, möglich  
 (Abb. 1). Dieser Silicium-Bor-Austausch wurde 2004 von JÄKLE *et al.* vorgestellt.<sup>[57]</sup>  
 1860 Wobei eine große Zahl von verschiedenen Polymeren mit verschiedensten  
 borhaltigen Seitenketten zugänglich wurden. So sind heute Fluorenyl-, Bithienyl-,  
 Carbazyl- sowie Ferrocenyllderivate bekannt, um nur einige Beispiele  
 aufzuzeigen.<sup>[58-60]</sup>

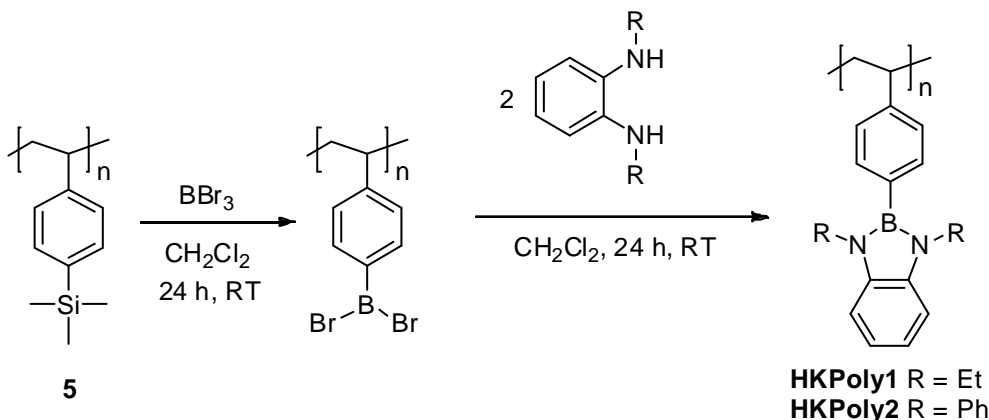


4.3 Abb. 1: Darstellung des Poly[4-(1',3'-diethyl-1'2'3'-benzodiazaborolyl)styrol] **HKPoly1**.

1865 Die Reaktionsführung hatte jedoch den entscheidenden Nachteil, dass das als  
 Nebenprodukt anfallende Triethylammoniumbromid nur unter großen Aufwand  
 abgetrennt und so die Verbindung **HKPoly1** in nur sehr geringen Ausbeuten (35%)  
 gewonnen werden konnte.

1870 Im Zuge dieser Arbeit und in Zusammenarbeit mit FRIEDER JÄKLE an der Rutgers  
 University Newark gelang es, einen weiteren Vertreter dieser Stoffklasse zu  
 synthetisieren, wie auch eine modifizierte Reaktionsführung auszuarbeiten. Durch  
 den Einsatz von zwei Äquivalenten des jeweiligen Phenylendiamins fungiert dies  
 auch als Base und bindet den während der Reaktion freigesetzten Bromwasserstoffs.  
 Das protonierte Phenylendiamin fällt aus der Reaktionslösung aus und kann durch  
 1875 einfache Filtration entfernt werden. Durch diese Vereinfachung konnten die beiden

Verbindungen Poly[4-(1',3'-diethyl-1'2'3'-benzodiazaboroly)styrol] **HKPoly1** in 47% und Poly[4-(1',3'-diphenyl-1'2'3'-benzodiazaboroly)styrol] **HKPoly2** in 83% Ausbeute isoliert werden. Beide Polymere werden als weiße Pulver erhalten.



4.3 Abb. 2: Alternative Darstellung der Polymere **HKPoly1** und **HKPoly2**.

1880 Die gewonnenen Polymere sind gut in organischen Solvenzen wie Tetrahydrofuran, Toluol, Benzol, Chloroform und Dichlormethan löslich, jedoch vollkommen unlöslich in *n*-Hexan oder *n*-Pentan. Sie sind thermisch äußerst stabil und zeigen erst oberhalb von 400°C in der thermographischen Analyse Zersetzungserscheinungen.

1885 Beide Polymere wurden mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Hier wird nur auf das Polymer **HKPoly2** eingegangen, da die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindung **HKPoly1** bereits in der Diplomarbeit diskutiert wurden.

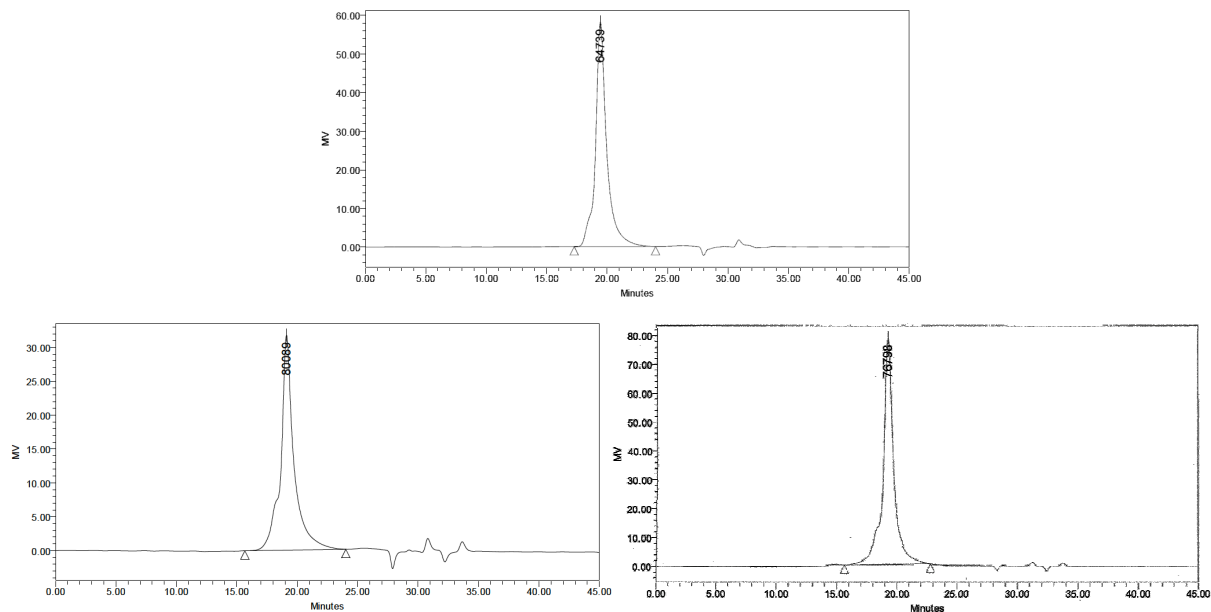
1890 Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Polymer **HKPoly2** stark verbreiterte Signale, sodass keinerlei Kopplungsmuster beobachtet werden können. Sie werden aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung und den jeweiligen ermittelten Integralen zugeordnet. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung ist unauffällig und die beobachteten chemischen Verschiebungen gut vergleichbar mit denen anderer 2-Phenyl-1,3,2-Benzodiazaborolen.<sup>[61]</sup>

1895 Im <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum weisen die Verbindungen chemische Verschiebungen von δ= 25 ppm für **HKPoly1** und δ= 26 ppm für **HKPoly2** auf. Sie sind also im Vergleich mit anderen phenylsubstituierten monomeren Benzodiazaborolverbindungen um ca. Δ= 3 ppm zu höheren Feld verschoben (vgl. **HK1** δ= 29.1 ppm). Eine ähnliche Hochfeldverschiebung konnte jedoch auch bei

anderen Bor enthaltenden Polystyrolverbindungen beobachtet werden und wird auf  
1900 zusätzliche abschirmende Wechselwirkungen mit benachbarten Gruppen an der  
Polymerkette zurückgeführt.<sup>[58,59]</sup>

Für beide Polymere wurden die  $M_n$ - (Teilchenmittel des Molekulargewichtes) und  
 $M_w$ -Werte (Gewichtsmittel des Molekulargewichtes) durch Gel-Permeations-  
Chromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran bestimmt. Die ermittelten  
1905 Molekulargewichte von  $M_n= 58000$ ,  $M_w= 81900$  für **HKPoly1** und  $M_n= 66500$ ,  
 $M_w= 83000$  für **HKPoly2** sind dabei ein wenig höher als die des eingesetzten Poly[4-  
(trimethylsilyl)styrol] **5**. Durch die Cyclokondensation der 1,3,2-Benzodiazaborolyl-  
Gruppen sollte eine größere Zunahme des Molekulargewichtes erwartet werden. Die  
Gel-Permeations-Chromatographie misst jedoch das hydrodynamische Volumen der  
1910 Polymerkette, welches durch die Seitenketten-Modifikation nur wenig verändert  
wird, da die Anzahl der Wiederholungseinheiten unverändert bleibt. Für Polymer  
**HKPoly2** wurde durch Dreifach-Detektions-Gel-Permeations-Chromatographie  
gezeigt, dass ein signifikant größeres absolutes Molekulargewicht vorliegt.

Aus den GPC-Spuren wurden die Polydispersitätsindizes (PDI), also die Quotienten  
1915 aus  $M_w$  und  $M_n$ , der beiden Polymere bestimmt. Sie betragen  $PDI= M_w/M_n= 1.41$  für  
**HKPoly1** und 1.25 für **HKPoly2** und sind somit sehr ähnlich zu dem  
Polydispersitätsindex des eingesetzten Poly[4-(trimethylsilyl)styrol]s  $PDI= 1.16$ .

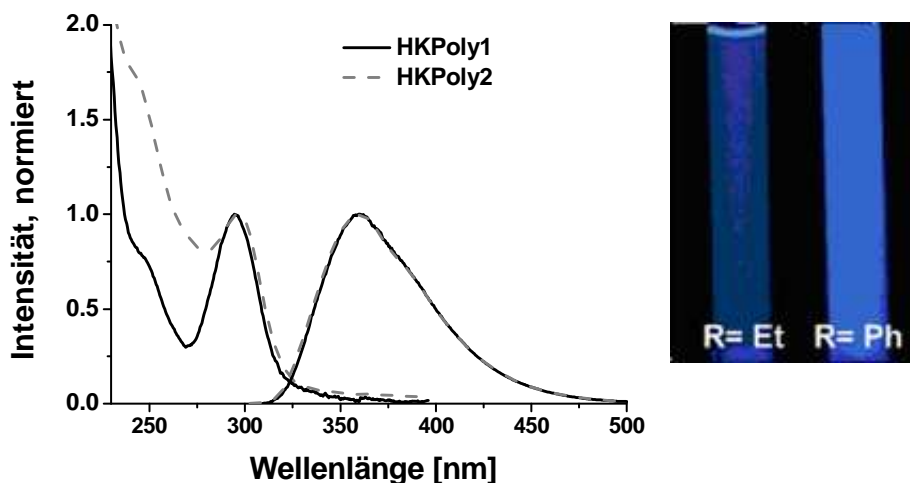


4.3 Abb. 3: Vergleich verschiedener GPC-Spuren: Vorstufe 5 (oben), **HKPoly1** (unten links), **HKPoly2** (unten rechts).

1920

### 4.3.1 Optische Eigenschaften der Polymere in Lösung sowie im Festkörper

Die optischen Eigenschaften der beiden Polymere wurden in Dichlormethanlösung und im Falle von **HKPoly2** auch als dünner Film untersucht. Auch die Fluoreszenzlebenszeiten der Polymere wurden bestimmt.



4.3.1 Abb.1: Absorption und Emissionsspektren von **HKPoly1** und **HKPoly2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sowie eine Fotografie der beiden Polymere in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösung unter UV-Bestrahlung.

1925

Die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Verbindungen sind nahezu deckungsgleich. Nur im Bereich von ca. 225-275 nm absorbiert **HKPoly2** wesentlich stärker, was auf die Anwesenheit der Phenylsubstituenten zurückgeführt werden

1930

kann. Dass beide Polymere ein identisches Emissionsspektrum zeigen, weist auf einen äußerst effektiven Energietransfer innerhalb der Benzodiazaborolyeinheit hin.

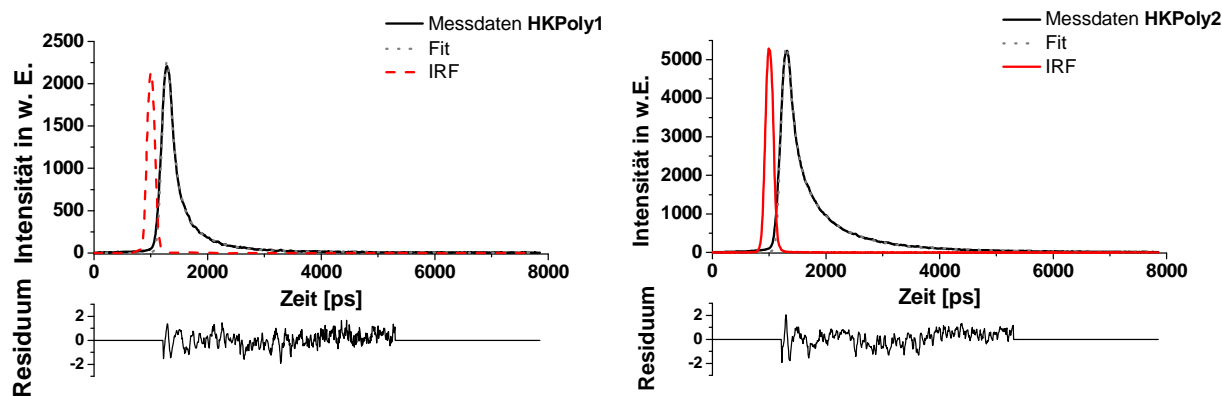
4.3.1 Table 1: Optische Eigenschaften der Polymere **HKPoly1** und **HKPoly2** in Lösung.

Polymer	Lösungs- mittel	$\lambda_{A\ max}$ [nm]	$\lambda_{An\ max}$ [nm]	$\lambda_{E\ max}$ [nm]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\tau$ [ps]	$\phi_F$
<b>HKPoly1</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	292	360	8290	780	0.77
<b>HKPoly2</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	293	360	7840	820	0.51

1935

Die Fluoreszenzlebenszeiten der beiden Verbindungen wurden ebenfalls in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Lösung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Polymere mit 780 ps für **HKPoly1** und 820 ps für **HKPoly2** wesentlich kürzere Lebenszeiten aufweisen als die bisher untersuchten monomeren 1,3,2-Benzodiazaboroly1-Systeme. Diese weisen Lebenszeiten von über 2 ns auf.<sup>[22,62-65]</sup> Diese extrem kurzen Lebenszeiten können, neben den weiter unten diskutierten photoinduzierten Zersetzungsreaktionen, auf Wechselwirkungen mit weiteren Chromophoren derselben bzw. einer weiteren Polymerkette zurückzuführen sein.<sup>[66,67]</sup> Ein Indiz für derartige Wechselwirkungen ist in der Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR-Signals zu sehen.

1940



4.3.1 Abb. 2: Lebenszeitmessungen: Abklingkurven, Instrumentenfunktion und Residuum von **HKPoly1**(links) und **HKPoly2** (rechts).

1945

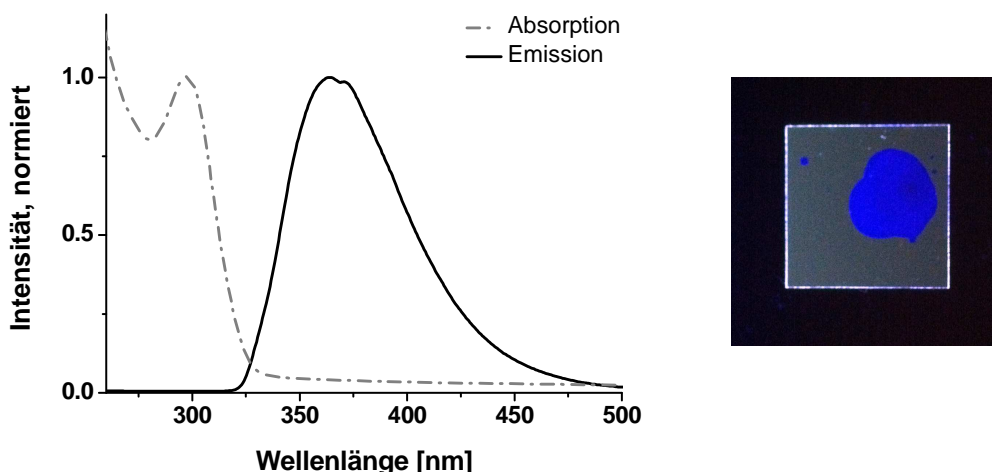
Polymere werden in optischen Bauteilen nahezu ausschließlich in lösungsgebundenen Verfahren verarbeitet. So wurden die optischen Eigenschaften der Verbindung **HKPoly2** im Festkörper bestimmt. Ein dünner Film der Verbindung wurde durch tropfenweises Aufbringen einer konzentrierten Lösung von **HKPoly2** in Dichlormethan auf einen Quarzobjektträger und anschließendes Verdampfen des

Lösungsmittels hergestellt. Die optischen Eigenschaften dieser festen Schicht wurden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel untersucht.

1950 **4.3.1 Table 2:** Optische Eigenschaften der Polymere **HKPoly2** als Film.

Polymer		$\lambda_{A \max}$ [nm]	$\lambda_{An \max}$ [nm]	$\lambda_{E \max}$ [nm]	$\tau$ [ps]	$\phi_F$
<b>HKPoly2</b>	Film	297	269/ 330	364	930- 1400	0.10

Die erhaltenen Spektren zeigen keine signifikanten Änderungen in der Lage des Absorptions- bzw. Emissionsmaxima, verglichen mit der Probe von **HKPoly2** in Dichlormethan-Lösung.

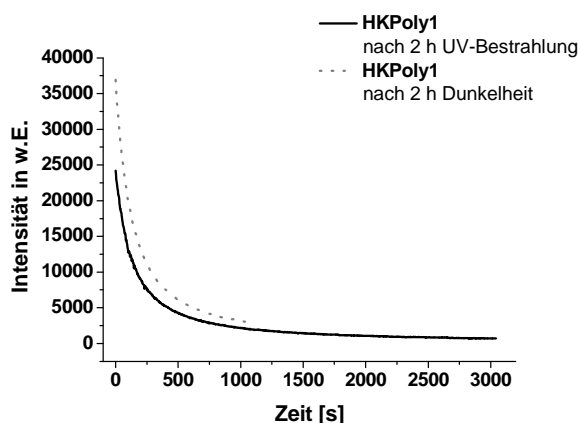


1955 **4.3.1 Abb. 3:** Absorptions- und Emissionsspektrum von **HKPoly2** als Film, sowie eine Fotografie der Probe unter UV-Licht.

Die Quantenausbeute des Polymers im Film ist wesentlich kleiner als in Lösung. Dieses Phänomen kann durch Wechselwirkungen von einzelnen Chromophoren durch die Anordnung übereinander erklärt werden, berücksichtigt ihre relativ planare Struktur.

1960 Beide Polymere könnten, durch ihr relativ energiereiches Emissionslicht, als vielversprechende „Lichtsammler“-Materialien in polymerbasierten OLEDs, zusammen mit etablierten Triplet-Emitter-Materialien auf Basis von Übergangsmetallkomplexen, dienen.<sup>[68]</sup>

1965 Während den Untersuchungen der optischen Eigenschaften wurde die beständige  
 Abnahme der Fluoreszenzintensität während der Bestrahlung mit UV-Licht  
 beobachtet. Um zu verifizieren, dass es sich dabei um einen photoinduzierten Effekt  
 handelt, wurden zwei identische Proben präpariert. Davon wurde eine Probe zwei  
 Stunden in den Strahlengang des Messaufbaus gestellt, während eine Probe den  
 gleichen Zeitraum im Dunkeln gerührt wurde. Die darauffolgende Untersuchung  
 1970 zeigt deutlich eine wesentlich stärkere Abnahme der Fluoreszenzintensität in der  
 Probe, welche unter Bestrahlung gerührt wurde. Um also den Einfluss dieses  
 Effektes auf weitere Untersuchungen zu minimieren, wurde die Verweilzeit der  
 Proben im Strahlengang so gering wie möglich gehalten.



4.3.1 Abb. 4: Untersuchungen zur photoinduzierten Zerfallsreaktion von **HKPoly1**.

1975 Die Abklingkurven können mit Exponentialfunktionen zweiter Ordnung angepasst  
 werden. Somit ist ein Mechanismus wahrscheinlich, welcher einen weiteren  
 Parameter (z. B. Sauerstoff oder Wasser) neben der Bestrahlung beinhaltet.

Bemerkenswert ist jedoch, dass für die Polymere **HKPoly1** und **HKPoly2** in  
 Dichlormethan-Lösung, trotz dieses photoinduzierten Abklingeffekts eine  
 1980 Quantenausbeute von  $\phi_F = 0.77$  für **HKPoly1** und  $\phi_F = 0.51$  für **HKPoly2** festgestellt  
 werden kann.

## 5. EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Sämtliche Experimente wurden, sofern nicht anders vermerkt, in Standardglasschliffapparaturen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre aus getrocknetem Argon durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasbrennerflamme im Vakuum vom restlichen Wasser befreit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in Umlaufapparaturen getrocknet und mit Argon gesättigt.<sup>[69]</sup>

1990

### 5.2 Spektroskopische Methoden und Analytik

#### 5.2.1 Kernresonanzspektren

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) unter Schutzgas durchgeführt. Die Heterokernspektren sind <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelt aufgenommen worden. Das Lösungsmittel der Messung wird beim jeweiligen Signalsatz angegeben. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale wurde durch <sup>13</sup>C-DEPT135-, H,H-COSY-, HMQC-NMR-Experimente unterstützt.

1995

In den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Verbindungen kann, durch das Quadropol-Moment des Boratoms, das Signal des am Boratom substituierten Kohlenstoffatoms nicht über dem Signal-Rausch-Verhältnis detektiert werden. Die detektierten chemischen Verschiebungen liegen in enger Übereinstimmung mit denen bereits bekannter 2-arylsubstituierter 1,3,2-Benzodiazaborole.<sup>[33]</sup>

2000

NMR-Spektrometer:

2005

1) Bruker Am Avance DRX 500

Messfrequenzen: <sup>1</sup>H 500.13 MHz, <sup>13</sup>C: 125.75 MHz, <sup>11</sup>B: 160.46 MHz, <sup>19</sup>F: 470.60 MHz, <sup>31</sup>P 202.46 MHz.



2) Bruker Avance III 300

2010 Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 96.29 MHz,  $^{31}\text{P}$  121.50 MHz.

Referenzen:

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren:

2015 Als interner Standard diene das Restprotonensignal des teildeutierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde ( $\text{CDCl}_3$  7.26,  $\text{C}_6\text{D}_6$  7.15 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  5.32 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$  1.94 ppm).

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:

Als interner Standard diene das Restprotonensignal des teildeutierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde ( $\text{CDCl}_3$  77.16 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$  128.06 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  53.84 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$  1.32 ppm)

2020  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren:

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

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren:

Externer Standard  $\text{CFCl}_3$

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren:

2025 Externer Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$

### 5.2.2 UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

2030 Die Messungen der Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren, die Lumineszenz-Lebenszeiten sowie die Berechnung der entsprechenden Quantenausbeuten wurden von Lena Böhling und Dr. Stefanie Schwedler aus der Arbeitsgruppe PCI der Universität Bielefeld durchgeführt. Absorptionsspektren wurden mit einem UV-Vis-Spektrometer (Shimadzu UV-2550) aufgenommen. Emissionsspektren wurden aus zweidimensionalen AES-Spektren entnommen. Der verwendete Aufbau zur Messung der AES-Spektren ähnelt dem eines kommerziell erhältlichen Fluoreszenz-

2035 Spektrometers.<sup>[70]</sup> Weitere Informationen über die verwendeten Spektrometer und  
verschiedenen Aufbauten wurden bereits veröffentlicht.<sup>[71,72]</sup>

### 5.2.3 Massenspektroskopie

EI:

2040 VG Autospec sectorfield mass spectrometer (Micromass), Ionisierungsenergie 70 eV,  
Beschleunigungsspannung 8 kV, Temperaturprogramm von 20 °C- 650 °C.

ESI:

2045 Esquire 3000 Ionenfallen Spektrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen), versehen  
mit einer Standard ESI/APCI Quelle. Proben wurden direkt mit einer Spritze  
eingebracht. Stickstoff diente als Zerstäuber- wie auch als Trocknungsgas. Stickstoff  
wurde durch einen Bruker Stickstoffgenerator NGM 11 generiert. Helium diente als  
Kühlungsgas für die Ionenfalle.

### 5.2.4 Elementaranalysen

2050

Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Mikroanalytisches *Labor Quantitative Technologies Inc.*, Whitehouse, NJ, USA.

2055 Die teilweise vergleichsweise niedrigen Übereinstimmungen in den Kohlenstoff- und  
Stickstoff-Werten mancher Elementaranalysen sind vermutlich die Folge einer nicht  
vollständigen Verbrennung der Probe. Diese kann durch die Bildung von  
Bornitriden und Borcarbiden verursacht werden. So wurden nach der Verbrennung  
wechselnde Mengen überbleibender Feststoffe im Brennröhr gefunden.

### 5.2.5 Röntgenstrukturanalysen

2060 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:  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ).

2065 2) Bruker AXS X8. Verwendete Röntgenstrahlung:  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ )

Rechner:

MicroVax II.

Programmpaket:

SHELXL-97.<sup>[73]</sup>

2070 Für die Strukturen welche bereits über eine CCDC-Nummer verfügen, kann unter [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) der komplette Datensatz eingesehen werden. Der Datensatz der Strukturen welchen noch keine CCDC-Nummer zugeordnet werden konnte ist im Anhang zu finden.

### 2075 5.2.6 DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Die Berechnungen wurden von Prof. Dr. Anna Chrostowska, Prof. Dr. Alain Dargelos und Audrey Mazière am *Equipe Chimie Physique* der *Université de Pau et des Pays de l' Adour* in Frankreich durchgeführt. Sie führten die Berechnungen auf dem Basissatz B3LYP/G-311G(d,p) durch. Weitere Informationen bezüglich der Berechnungen können der Literatur entnommen werden.<sup>[72]</sup>

2080

Die Berechnung der Verbindung **HK3-Anthra** wurde von Dr. Jan Kahlert unter den gleichen Voraussetzungen vorgenommen.

### 5.2.7 Polymerspezifische Analytik

2085 Die Spezifikationen der zur Polymercharakterisierung genutzten Geräte kann der Literatur entnommen werden.<sup>[71]</sup>

## 5.3 Synthese der Ausgangsverbindungen

### 5.3.1 Synthese von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (XI)

2090 Darstellung aus Bortribromid und *N,N'*-Diethylphenylendiamin in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.<sup>[20]</sup>

### 5.3.2 Synthese von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (XIa)

2095 Darstellung aus Bortribromid und *N,N'*-Diphenylphenylendiamin in Gegenwart von Calciumhydrid als Base.<sup>[61]</sup>

### 5.3.3 Synthese von 4-Bromphenyl-diphenylphosphan (1)

Darstellung aus para-Dibrombenzol und Diphenylchlorphosphan via Grignard-Reaktion.<sup>[74,75]</sup>

2100

### 5.3.4 Synthese von 5-Brom-2diphenylphosphanylthiophen (2)

Darstellung aus 2,5-Dibromthiophen und Diphenylchlorphosphan über die Lithierung des 2,5-Dibromthiophens.<sup>[76]</sup>

2105

### 5.3.5 Synthese von Tetrahydrothiophen-Gold(I) Chlorid (3)

Synthese aus Tetrachlorgoldsäure und überschüssigem Tetrahydrothiophen.<sup>[77]</sup>

### 5.3.6 Synthese von 9-(Brommethyl)-anthracen (4)

Synthese durch Bromierung von Anthracen-9-methanol in Acetonitril.<sup>[78]</sup>

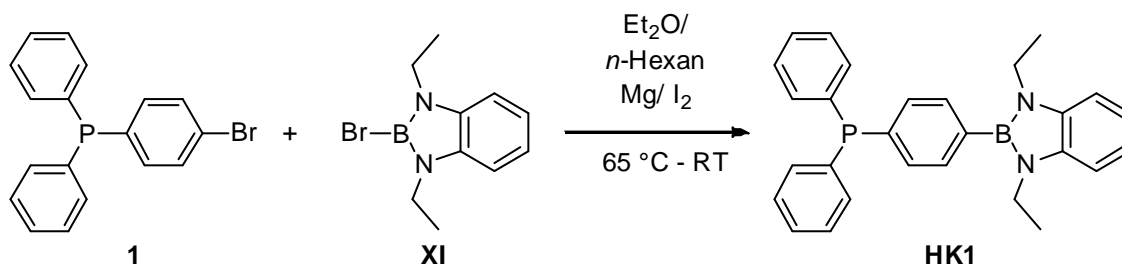
2110

## 5.4 Versuchsbeschreibungen

### 5.4.1 Synthese von

### 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1)

#### Darstellung via Grignard-Reaktion:



2115

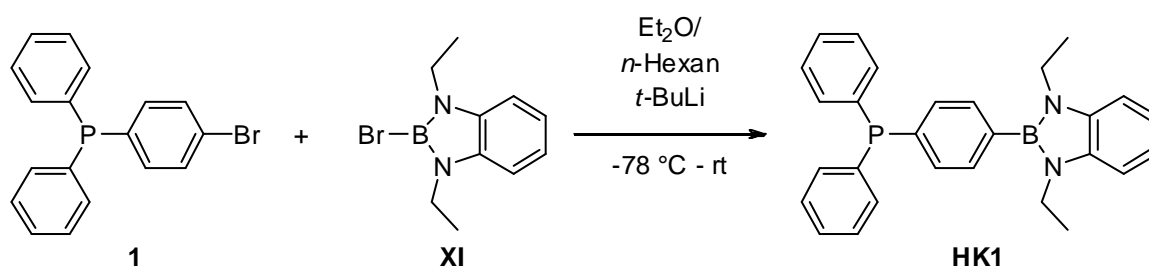
5.4.1 Abb. 1: Darstellung von **HK1** via Grignard-Reaktion

Zu 0.64 g ( $2.625 \cdot 10^{-3}$  mol) Magnesiumspäne werden 0.853 g ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-Bromphenyl-diphenylphosphan **1**, ein Iodkristall und 4 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung wird 8 h unter Rückfluss gerührt und darauf auf RT abgekühlt. Es werden 0.632 g ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **XI** zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei RT gerührt. Darauf wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand dreimal mit je 10 mL kaltem *n*-Pentan gewaschen.

2120

Der Rückstand wird in 10 mL Toluol aufgenommen, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates werden im Vakuum entfernt. Aus dem erhaltenen hellen Schleim kann das Produkt **HK1** durch Gefriertrocknung in Benzol als weißes Pulver 0.48 g (44%) NMR-rein erhalten werden.

2125

Darstellung via *tert*-Butyllithium:5.4.1 Abb. 2: Darstellung von **HK1** via Umsetzung mit *tert*-Butyllithium.

Eine Lösung von 1.24 g ( $3.63 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-Bromphenyl-diphenylphosphan **1** in 30 mL  
 2130 Diethylether wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zu 4.77 mL ( $7.63 \cdot 10^{-3}$  mol) *tert*-Butyllithiumlösung in  
 30 mL Diethylether und 30 mL *n*-Hexan getropft. Nach der Zugabe wird die  
 Reaktionslösung 3 h bei ca.  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, darauf wieder auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und  
 1.01 g ( $3.99 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **XI** zugegeben, wobei  
 sich die Reaktionslösung orange färbt. Die Reaktionslösung wird über Nacht  
 2135 aufgetaut, worauf sich ein weißer Niederschlag bildet. Die Reaktionslösung wird auf  
 ca. 2 mL eingengt und das Rohprodukt durch Zugabe von 100 mL *n*-Pentan  
 ausgefällt. Das Rohprodukt wird 12 h in *n*-Pentan gerührt, und nach Abtrennen des  
 Lösungsmittels aus Dichlormethan/ *n*-Hexan (v/v 1/1) umkristallisiert. Das Produkt  
**HK1** wird als weißes Pulver 1.14 g (72%) erhalten. Aus Dichlormethan/ *n*-Hexan  
 2140 (v/v 1/1) wurden Einkristalle gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.34 (t,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.79 (q,  $^3\text{J} = 7.2$   
 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.07 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.14 (m, 2H, H-  
 Benzodiazaborol), 7.41 (m, 12 H, H-Phenyl und  $\text{P-C}(\text{CH})_2$ ), 7.57 (d, 2H,  $^3\text{J} = 7.5$  Hz,  
 $\text{BC}(\text{CH})_2$ ).

2145  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.1  
 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.7 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 7.0$  Hz, *m*-  
 CH-Phenyl), 129.0 (s, *p*-CH-Phenyl), 133.1 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 18.7$  Hz, (CH-Phenyl), 133.7 (d,  
 $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 6.6$  Hz, CH-Phenylene), 134.1 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 19.6$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 137.2 (s, C-  
 Benzodiazaborol).

2150  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 29.1 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.2 (s).

MS/EI:  $m/z = 434$  [ $M^+$ ] 100%

Struktur: CCDC 873268

Elementaranalyse:  $C_{28}H_{28}BN_2P$  [434.32]

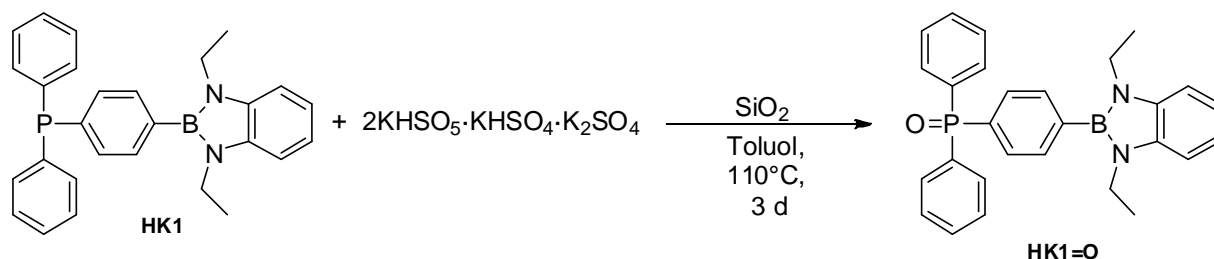
2155

ber.: C 77.43 %, H 6.50 %, N 6.45 %

gef.: 77.52 %, H 6.78 %, N 6.178 %

## 5.4.2 Synthese von

## 4-(Diphenyl-oxo-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1=O)



2160

5.4.2 Abb. 1: Darstellung von HK1=O.

2165

Zu einer Lösung aus 0.37 g ( $0.85 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (**HK1**) in 30 mL Toluol werden 3.14 g ( $5.11 \cdot 10^{-3}$  mol) Oxone (Monopersulfat) und 3.14 ( $51 \cdot 10^{-3}$  mol) Siliciumdioxids gegeben und drei Tage bei 110 °C gerührt. Darauf wird das Reaktionsgemisch

filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand

wird in 20 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 10 mL dest. Wasser

gewaschen. Im Vakuum werden wieder alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das

erhaltene Rohprodukt aus einer Dichlormethan/ *n*-Hexan Mischung (v/v 1/10)

kristallisiert. Man erhält 0.25 g (65%) des Produktes **HK1=O** als farbloses Pulver. Zur

Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus obiger Lösung nach vier

Tagen Lagerung bei -7 °C erhalten.

2170

2175

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.31 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.72 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.07 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.13 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.51 (m, 12 H, H-Phenyl und P-C( $\text{CH}$ ) $_2$ ), 7.57 (d, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz, BC( $\text{CH}$ ) $_2$ ).

2180

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.4 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.2 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.0 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.7 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.1$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 131.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.6$  Hz, CH-Phenyl), 132.2 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 132.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.9$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 132.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 104.4$  Hz, *i*-C-Phenyl), 132.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 103.6$  Hz, *i*-C-Phenyl), 133.6 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.8$  Hz, CH-Phenyl), 137.1 (s, C-Benzodiazaborol).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.7$  (s).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 29.5 (s).

MS/EI:  $m/z$  = 450 [ $\text{M}^+$ ] 100%.

2185 Struktur: CCDC 873269

Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BN}_2\text{OP}$  [450.32]

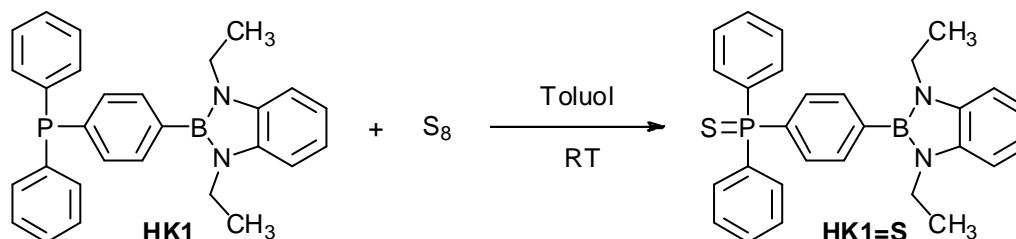
ber.: C 74.68 %, H 6.27 %, N 6.22 %

gef.: C 73.69 %, H 6.34 %, N 6.10 %

## 5.4.3 Synthese von

2190

## 4-(Diphenylthio-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1=S)



5.4.3 Abb. 1: Darstellung von HK1=S.

Es werden 0.01 g,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol Schwefel und 0.4 g,  $0.92 \cdot 10^{-3}$  mol  
 2195 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1)  
 in 30 mL Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird 24 h bei RT gerührt, der  
 überschüssige Schwefel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen  
 Bestandteilen befreit. Das Rohprodukt wird dreimal mit je 20 mL *n*-Pentan  
 gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/ *n*-Hexan (v/v 1/1)  
 2200 umkristallisiert. Das Produkt HK1=S (0.23 g, 53%) wird als farblose Kristalle  
 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.31 (t,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.78 (q,  $^3\text{J} = 7.2$   
 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.06 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.13 (m, 2H, H-  
 Benzodiazaborol), 7.50 (m, 6H, H-Phenyl/ Phenylen), 7.64 (dd,  $^3\text{J} = 8.1$ ,  $^4\text{J} = 3.2$  Hz, 2 H,  
 2205 H-Phenylen), 7.79 (m, 6H, H-Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.7 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.0  
 (s, CH-Benzodiazaborol), 118.9 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.7 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz, *m*-  
 CH-Phenyl), 131.6 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, CH-Phenylen), 131.8 (d,  $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz, *p*-CH-  
 Phenyl), 132.5 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 10.8$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 132.6 (d,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 72.0$  Hz, *i*-C-Phenylen),  
 2210 132.9 (d,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 85.3$  Hz, *i*-C-Phenyl), 133.7 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 12.2$  Hz, CH-Phenylen), 137.1 (s,  
 C-Benzodiazaborol).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.9 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 43.4 (s).

MS/EI:  $m/z = 466$  [ $M^+$ ] 100%

2215 Struktur: CCDC 873270

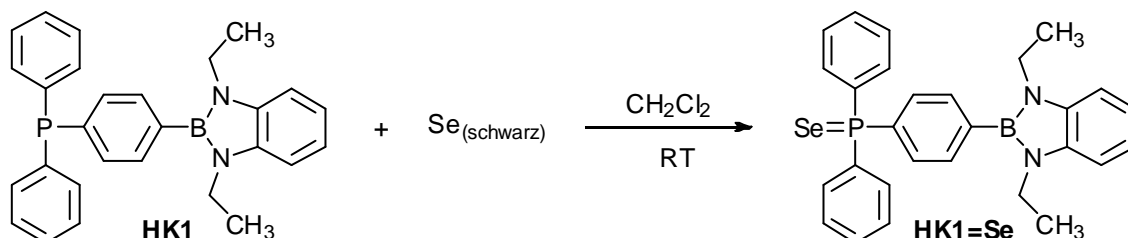
Elementaranalyse:  $C_{28}H_{28}BN_2PS$  [466.39]

ber.: C 72.11 %, H 6.05 %, N 6.01 %

gef.: C 71.09 %, H 6.01 %, N 6.62 %

## 5.4.4 Synthese von

2220

4-(Diphenyl-seleno-phosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (**HK1=Se**)5.4.4 Abb. 1: Darstellung von **HK1=Se**.

In 15 mL Dichlormethan werden 0.0075 g ( $0.173 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (**HK1**) mit 0.0136 g ( $1.73 \cdot 10^{-3}$  mol, 10 eq.) schwarzes Selen in 15 mL Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedunstet und der erhaltene weiße Feststoff zweimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen.

Man erhält 0.085 g (95%) des Produktes **HK1=Se** in Form eines weißen Pulvers. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.32 (t,  $^3J = 7.14$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.78 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.07 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.15 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.50 (m, 6H, H-Phenyl/Phenylen), 7.65 (m, 2H, H-Phenylen), 7.80 (m, 6H, H-Phenyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.7 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.0 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.6 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 131.6 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 76.8$  Hz, *i*-C-Phenyl), 131.7 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 131.9 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.4$  Hz, CH-Phenylen) 132.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 76.6$  Hz, *i*-C-Phenylen), 132.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.9$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 133.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.1$  Hz, CH-Phenylen), 137.0 (s, C-Benzodiazaborol).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.7 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 35.4 (s),  $^1J_{(\text{P-Se})} = 727.58$  Hz).

MS/EI:  $m/z = 514[\text{M}^+]$  100%.

Struktur: CCDC 873271

2245 Elementaranalyse:  $C_{28}H_{28}BN_2PSe$  [513.28]

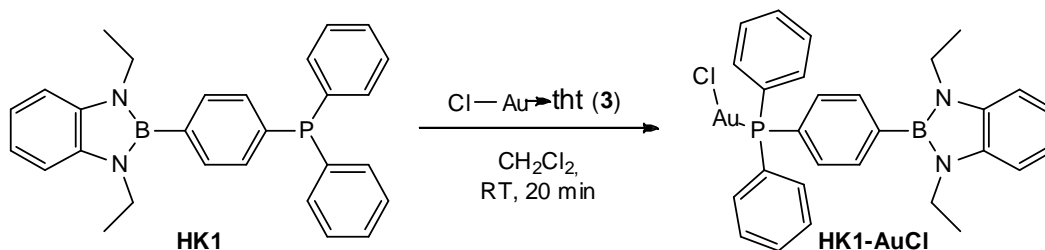
ber.: C 65.52% H 5.50% N 4.46%

gef.: C 65.34 % H 5.75 %, N 5.34 %

## 5.4.5 Synthese von

[ $\kappa$ -P{4-diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol}-gold(I) chlorid] (HK1-AuCl)

2250



5.4.5 Abb. 1: Darstellung von HK1-AuCl.

Bei Raumtemperatur werden 0.027 g ( $0.0624 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1) mit 0.020 g ( $0.0624 \cdot 10^{-3}$  mol) Tetrahydrothiophengold(I)chlorid **3** in 5 mL Dichlormethan 20 min. gerührt. Darauf wird die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt und das farblose Rohprodukt mit 10 mL *n*-Pentan ausgefällt. Es wird zweimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und anschließend 12 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

2255

Man erhält 0.022 g (53%) HK1-AuCl als weißes Pulver. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und *n*-Pentan (v 1/2) gezüchtet.

2260

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.33 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.78 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.07 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.14 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.59 (m, 14H, H-Phenyl/ Phenylen).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.8 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 109.3 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 62.4$  Hz, *i*-C-Phenyl), 129.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 61.9$  Hz, *i*-C-Phenylen), 129.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.9$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 132.2 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.6$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 133.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.2$  Hz, CH-Phenylen) 134.2 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.5$  Hz, CH-Phenylen), 137.0 (s, C-Benzodiazaborol).

2265

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 29.1 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 33.5 (s).

2270

Ein verlässliches Massenspektrum konnte aufgrund der Redoxempfindlichkeit des Produktes nicht erhalten werden.

Struktur: CCDC 873272

Elementaranalyse:  $C_{28}H_{28}AuBClN_2P$  [667.75]

2275

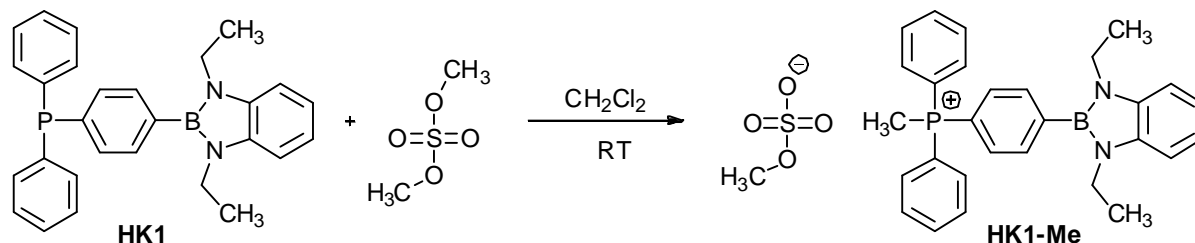
ber.: C 50.36 %, H 4.38 %, N 4.20 %

gef.: 50.68 %, H 4.26 %, N 4.23 %

## 5.4.6 Synthese von

## [4-(Methyldiphenylphosphonio)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol]-monomethylsulfat (HK1-Me)

2280



5.4.6 Abb. 1: Darstellung von HK1-Me.

2285

Eine Lösung aus 1.91 g ( $4.40 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (**HK1**) in 50 mL Dichlormethan wird bei RT vorgelegt und mit 0.67 g (5.27 mmol) Dimethylsulfat tropfenweise versetzt. Man rührt über Nacht bei RT und entfernt hierauf alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der helle Rückstand wird in wenig Dichlormethan (ca. 5 mL) aufgenommen, mit 5 mL *n*-Hexan versetzt und bei  $-7^\circ\text{C}$  gelagert. Nach 10 h wird **HK1-Me** als weißes Pulver 2.03 g (82%) erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Überschichtung einer konzentrierten Dichlormethan Lösung mit *n*-Pentan (v/v 1/5) bei  $-7^\circ\text{C}$  gezüchtet.

2290

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.33 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.15 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 13.2$  Hz, 3H, P- $\text{CH}_3$ ), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.78 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.12 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.80 (m, 14H, H-Phenyl/Phenylen).

2295

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 57.9$  Hz, P $\text{CH}_3$ ), 16.6 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.9 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 54.4 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 109.7 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.5 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 88.7$  Hz, *i*-C-Phenyl/Phenylen), 130.7 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.9$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 132.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, CH-Phenylen), 133.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.7$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 135.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz, CH-Phenylen), 135.3 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.2$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 136.8 (s, C-Benzodiazaborol).

2300

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.9 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.1 (s).

MS/ ESI positive  $m/z = 449$  [ $\text{M}^+$ ]



Struktur: CCDC 873273

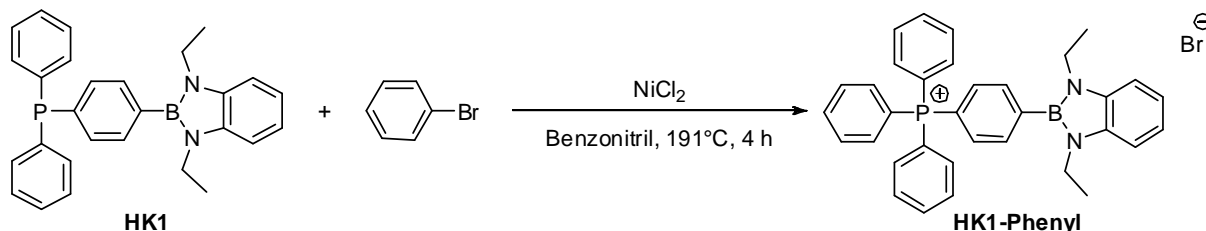
Elementaranalyse:  $C_{30}H_{35}BN_2O_4PS$  [561.46]

2305

ber.: C 64.18 % H 6.28 % N 4.99%

gef.: C 63.32 % H 6.48 % N 4.50 %

## 5.4.7 Synthese von

(4-1',3'-Diethyl-1',3',2'-  
benzodiazaborolylphenyl)triphenylphosphoniumbromid (HK1-Phenyl)

2310

5.4.7 Abb. 1: Darstellung von HK1-Phenyl.

Eine Lösung aus 0.16 g ( $0.37 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK1) in 30 mL Benzonitril wird mit 0.12 g (0.74 mmol, 2 eq.) Brombenzol und 0.05 g ( $0.368 \cdot 10^{-3}$  mol, 1 eq.) wasserfreien Nickel(II)chlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird für 4 h bei 191°C gerührt und darauf von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit.

2315

Das grüne Rohprodukt wird in Dichlormethan (ca. 20 mL) aufgenommen, dreimal mit je 10 mL Wasser gewaschen und darauf wiederum im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird in wenig (ca. 10 mL) Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 50 mL *n*-Pentan versetzt, worauf ein heller Feststoff ausfällt. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit *n*-Pentan und wenig Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum 12 h bei 60°C getrocknet. Dabei wird HK1-Phenyl als beigefarbenes Pulver 0.189 g (87%) gewonnen.

2320

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.32 (s, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.77 (d, 4 H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.68$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.05 (s, 2 H, H-Benzodiazaborol), 7.12 (s, 2 H, H-Benzodiazaborol), 7.78 (m, 19 H, H-Phenyl/ Phenylen).

2325

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.9 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 106.5 (s, CH-Benzodiazaborol), 117.4 (d, *i*-C-Phenyl,  $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 89.60$  Hz), 117.7 (d, *i*-C-Phenylen),  $^1\text{J}_{\text{C,P}} = 89.40$  Hz), 119.4 (s, CH-Benzodiazaborol), 131.1 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 12.8$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 133.64 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 9.92$  Hz, CH-Phenylen), 134.5 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 135.4 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 12.4$  Hz, CH-Phenylen), 136.0 (s, *p*-CH-Phenyl), 136.8 (s, C-Benzodiazaborol).

2330

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (160 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.01 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(160\text{ MHz, CDCl}_3): \delta [\text{ppm}] = 23.1 (\text{s}).$

MS/ ESI positiv  $m/z = 511.294 [\text{M}^+]$

2335 Struktur: heku15 (Siehe Anhang)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{BBrN}_2\text{P}$  [590.17]

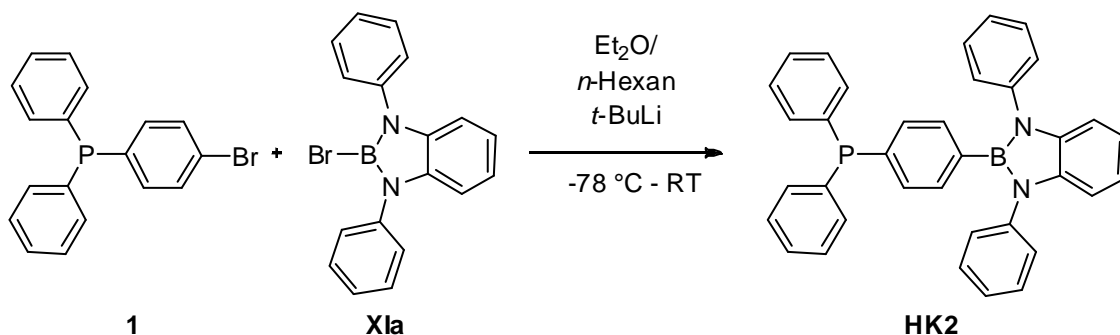
ber.: C 69.06%, H 5.62%, N 4.74

Bis zum Zeitpunkt der Abgabe konnte keine verlässliche  
Elementaranalyse erhalten werden.

2340

## 5.4.8 Synthese von

## 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-phenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (HK2)



5.4.8 Abb. 1: Darstellung von HK2.

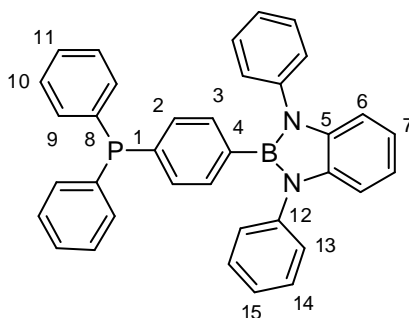
2345

Eine Lösung von 0.78 g ( $2.29 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-Bromphenyl-diphenylphosphan **1** in 20 mL Diethylether wird zu einer Lösung von 3.0 mL ( $4.80 \cdot 10^{-3}$  mol) *tert.*-Butyllithium in 20 mL Diethylether bei  $-78\text{ °C}$  getropft und 3 h bei ca.  $-30\text{ °C}$  gerührt. Darauf wird bei  $-78\text{ °C}$  die Lösung von 0.80 g ( $2.29 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol **XIa** in 30 mL *n*-Hexan zugegeben.

2350

Die Reaktionslösung wird über Nacht aufgetaut, filtriert und mit 50 mL Diethylether nachgewaschen. Im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates entfernt. Das Rohprodukt wird in 100 mL Chloroform aufgenommen und ein weißer Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird wiederum im Vakuum eingedampft und das so gewonnene Rohprodukt 48 h mit *n*-Hexan extrahiert, um restliches Lithiumbromid abzutrennen. Das gewonnene Extrakt wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, wobei 0.497 g (41%) des Produktes **HK2** als weißer Feststoff erhalten werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können aus einer Mischung von Dichlormethan/ *n*-Hexan (v/v 1/2) nach einer Woche bei  $-7\text{ °C}$  erhalten werden.

2355



5.4.8 Abb. 2: Signalzuordnung in HK2.

2360  $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.98 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.06 (m 2H, H-Benzodiazaborol), 7.09 (m, 2H, P-C(CH<sub>2</sub>)-<sub>2</sub>), 7.24 (m, 4H, Aryl-H), 7.31 (m 12H, Aryl-H), 7.41 (m, 4H, Aryl-H).

2365  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 110.4 (s, CH-Benzodiazaborol), 120.3 (s, CH-Benzodiazaborol), 126.6 (s, C15), 128.0 (s, C14), 128.6 (d, C10,  $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ : 7.03 Hz), 128.6 (s, C11), 129.5 (s, C13), 132.5 (d, C2,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ : 18.50 Hz), 134.1 (d, C9,  $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ : 19.59 Hz), 134.8 (d, C23/C27,  $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ : 7.56 Hz), 137.2 (d, C8,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ : 10.89 Hz), 137.8 (d, C1,  $^1\text{J}_{\text{C-P}}$ : 10.91 Hz), 138.0 (s, C5), 140.5 (s, C12).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 27.9 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -5.5 (s).

2370 MS/ EI  $m/z$  = 530.2 [ $\text{M}^+$ ].

Struktur: heku04 (siehe Anhang)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{BN}_2\text{P}$  [530.41]

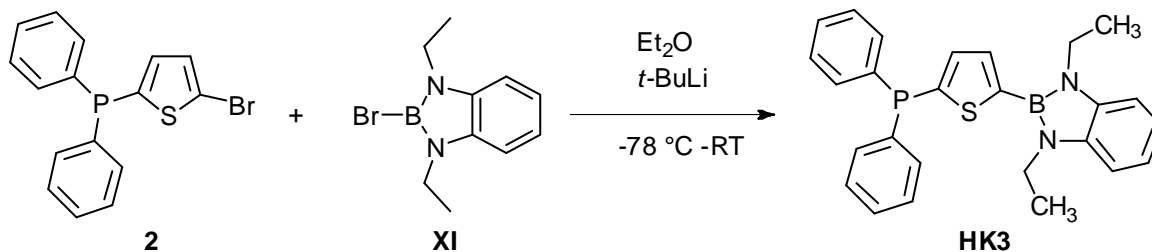
ber.: C 81.52% H 5,32%, N 5,28%

gef.: C 80,194% H 5.52%, N 5.171%

2375

## 5.4.9 Synthese von

## 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (HK3)



5.4.9 Abb. 1: Darstellung von HK3.

2380

Eine Lösung von 2.45 g ( $7.17 \cdot 10^{-3}$  mol) 5-Brom-2-diphenylphosphanyl-thiophen **2** in 20 mL Diethylether wird zu einer Lösung von 9.41 mL ( $15.06 \cdot 10^{-3}$  mol) *tert*-Butyllithium in 30 mL Et<sub>2</sub>O bei -78 °C getropft und 3 h bei ca. -30 °C gerührt. Darauf wird bei -78°C 1.99 g ( $7.89 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **XI** zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht im Kältebad aufgetaut, filtriert, und der Filterkuchen mit 50 mL Diethylether nachgewaschen. Darauf wurden im

2385 Vakuum alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates entfernt. Das Rohprodukt wird in 100 mL Chloroform aufgenommen und ein weißer Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und das so gewonnene Rohprodukt zwei Tage mit *n*-Pentan extrahiert, um restliches Lithiumbromid abzutrennen. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt, wobei 1.14 g (35%) des Produktes **HK3** als weißer

2390 Feststoff gewonnen werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung von Dichlormethan/ *n*-Pentan (v/v 1/2) binnen zwei Tagen bei -7°C gezüchtet.

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.07 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.41 (m, 12H, H-Phenyl/ Thiophen).

2395

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 16.4 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 109.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 128.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.1 Hz, *m*-H-Phenyl), 129.2 (s, *p*-H-Phenyl), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.8 Hz, *o*-H-Phenyl), 134.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, CH-Thiophen), 137.0 (s, C-Benzodiazaborol), 137.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.8 Hz, *i*-C-Phenyl), 138.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.9 Hz, CH-Thiophen), 143.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.5 Hz, C-Thiophen).

2400

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(96.3\text{ MHz, CDCl}_3): \delta [\text{ppm}] = 26.6\text{ (s)}.$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(111.9\text{ MHz, CDCl}_3): \delta [\text{ppm}] = -20.4\text{ (s)}.$

MS/EI  $m/z = 440\text{ [M}^+]$

Struktur: CCDC 873274

2405 Elementaranalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BN}_2\text{PS}$  [440.35]

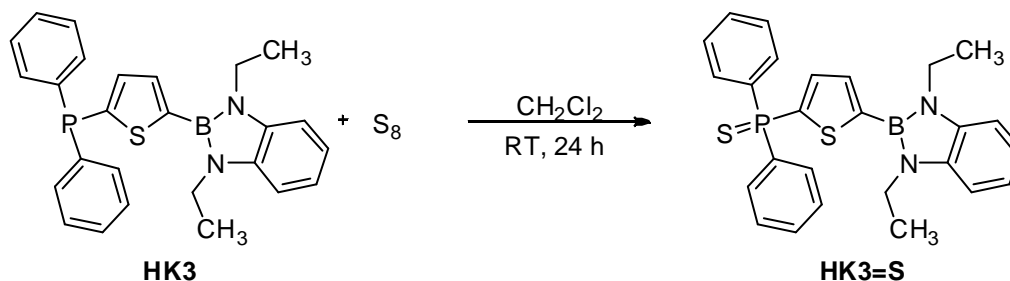
ber: C 70.92%, H 5.95%, N 6.36%

gef: C 70.51%, H 6,11%, N 6.29%

## 5.4.10 Synthese von

## 5-(Diphenylthiophosphanyl)-2-(1',3',diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-thiophen (HK3=S)

2410



5.4.10 Abb. 1: Darstellung von HK3=S.

2415

Zu einer Lösung von 1.81 g ( $4.11 \cdot 10^{-3}$  mol) 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3',diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (**HK3**) in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 1.32 g ( $41.10 \cdot 10^{-3}$  mol) elementarer Schwefel gegeben. Die Reaktionslösung wird 24 h bei

Raumtemperatur gerührt, darauf wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Der erhaltene Rückstand wird 48 h mit siedendem *n*-Pentan extrahiert. Der Rückstand wird in 10 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 20 mL *n*-Pentan überschichtet. Nach 48 h Lagerung bei -30 °C erhält man 0.661 g (34%) des Produkts **HK3=S** in Form eines weißen Pulvers. Zur

Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagerung der obigen Lösung über mehrere Monate bei Raumtemperatur erhalten werden.

2420

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.08 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.50 (m, 8H, H-Phenyl), 7.84 (m, 4H, H-Phenyl/ Thiophen).

2425

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 16.4 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 38.1 (s, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 109.2 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.3 (s, CH-Benzodiazaborol), 131.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, *p*-CH-Phenyl), 131.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.3 Hz, *m*-CH-Phenyl), 133.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 89.2 Hz, *i*-C-Phenyl), 134.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.6 Hz, CH-Thiophen), 137.1 (s, C-Benzodiazaborol), 138.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.2 Hz, CH-Thiophen), 139.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 91.6 Hz, C-Thiophen).

2430

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 25.7 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(111.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 33.2 (s).

MS/EI *m/z* = 472 [M<sup>+</sup>] 100%.



Struktur: CCDC 873275

Elementaranalyse:  $C_{26}H_{26}BN_2PS_2$  [472.41]

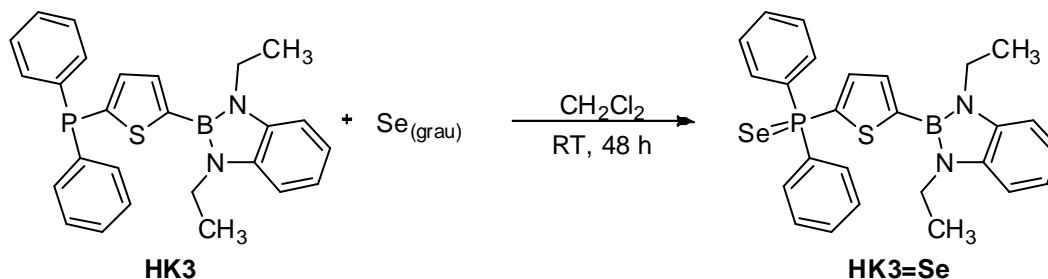
2435

ber.: C 66.10% H 5.55% N 5.93% S 13.57%

gef.: C 66.1 %, H 5.58 %, N 5.92 %, S 13.84 %

## 5.4.11 Synthese von

## 5-(Diphenyl-selenophosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-thiophen (HK3=Se)



5.4.11 Abb. 1: Darstellung von HK3=Se.

2440

Eine Lösung von 0.57 g ( $1.29 \cdot 10^{-3}$  mol) 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (**HK3**) in 20 mL Dichlormethan wird mit 0.15 g ( $1.94 \cdot 10^{-3}$  mol) grauem Selen versetzt und 48 h bei RT gerührt. Die Lösung wird abfiltriert, im Vakuum eingedampft, der erhaltende Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt **HK3=Se** wird dabei als weißes Pulver (0.60 g, 90%) erhalten.

2445

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.34 (t,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.89 (q,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.06 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.13 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.50 (m, 7H, H-Phenyl), 7.58 (dd, 4H,  $^3\text{J} = 7.80$ ;  $^3\text{J} = 3.5$  Hz, 1H, H-Thiophen), 7.83 (m, 4H, H-Phenyl).

2450

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.3 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 36.9 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 108.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 118.1 (s, CH-Benzodiazaborol), 127.6 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 13.0$  Hz, *m*-H-Phenyl), 130.8 (d,  $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 3.1$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 131.2 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 11.6$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 131.6 (d,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 80.5$  Hz, *i*-C-Phenyl), 133.5 (d,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 14.6$  Hz, CH-Thiophen), 135.9 (s, C-Benzodiazaborol), 137.2 (d,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 82.7$  Hz, C-Thiophen), 137.4 (d,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 10.0$  Hz, CH-Thiophen).

2455

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.8 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 21.6 (s,  $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 763.5$  Hz).

MS/EI  $m/z = 520$  [ $\text{M}^+$ ].

2460

Elementaranalyse:  $C_{26}H_{26}BN_2SSe$  [519.07]

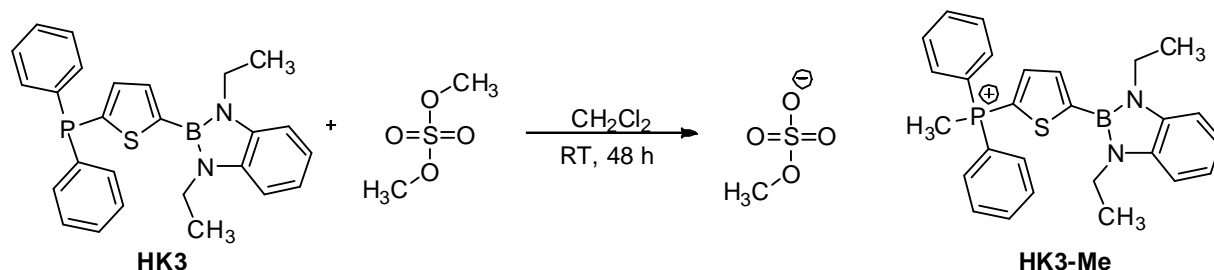
ber.: C: 60.13 %, H: 5,05 %, N: 5,39 %, S: 6.17 %, Se: 15.85 %

gef.: C: 59.87 %; H: 5.33 %, N: 5.09 %, S: 5.63 %, Se: 15.09 %

2465

## 5.4.12 Synthese von

## [5-(Methyldiphenylphosphonio)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-thiophen]- monomethylsulfat (HK3-Me)



5.4.12 Abb. 1: Darstellung von HK3-Me.

2470

Eine Lösung von 0.05 g, 0.135 mmol 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (**HK3**) in 10 mL Dichlormethan wird mit 0.036 g (0.3 mmol) Dimethylsulfat versetzt und 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wird im Vakuum von allen löslichen Bestandteilen befreit und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Es fällt ein rosa Niederschlag aus. Das Gemisch wird im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan/ Dichlormethan (v/v 1/2) aufgenommen und bei -30 °C gelagert. Es werden 0.07 g (92%) **HK3-Me** in kristalliner Form erhalten.

2475

2480

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.33 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.12 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 13.5$  Hz, 3H, P- $\text{CH}_3$ ), 3.63 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.10 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.76 (m, 11H, H-Phenyl/ Thiophen) 8.15 (dd,  $^3J = 3.7$ ;  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, H-Thiophen).

2485

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 59.1$  Hz, P $\text{CH}_3$ ), 16.5 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.1 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 54.5 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 109.6 (s, CH-Benzodiazaborol), 119.7 (s, CH-Benzodiazaborol), 120.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 91.6$  Hz, *i*-C-Phenyl), 121.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 101.1$  Hz, C-Thiophen), 130.5 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 13.32$  Hz, *o*-CH-Phenyl), 133.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 11.4$  Hz, *m*-CH-Phenyl), 135.4 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.1$  Hz, *p*-CH-Phenyl), 136.0 (s, C-Benzodiazaborol), 143.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.9$  Hz, C-Thiophen).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 25.4 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 15.3 (s).

MS/ ESI positiv  $m/z = 455$  [ $\text{M}^+$ ].

2490 Struktur: CCDC 873276

Elementaranalyse:  $C_{28}H_{33}BN_2O_4PS_2$  [567.49]

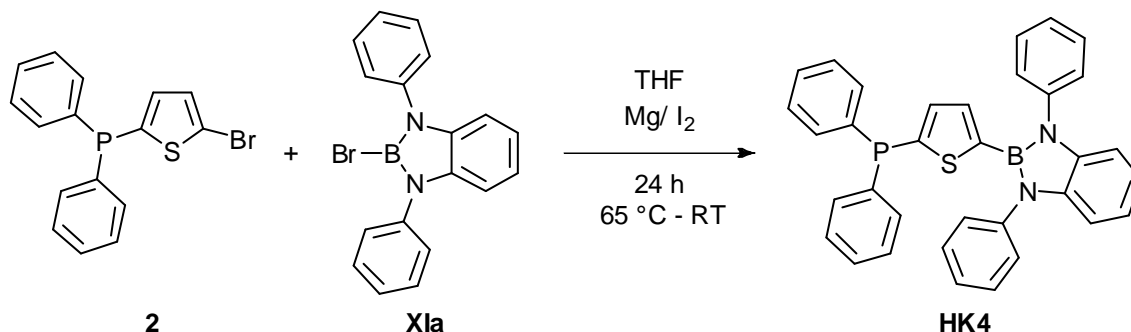
ber.: C: 59.26 %, H: 5.86 %, N: 4.94 %

gef.: C: 58.68 %; H: 5.62 %, N: 4.84 %

## 5.4.13 Synthese von

2495

## 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3'-diphenyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen (HK4)

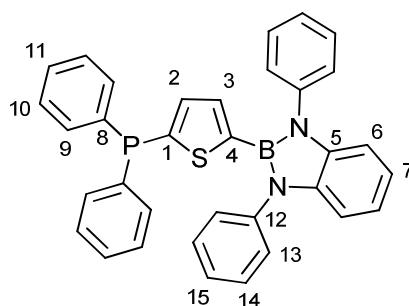


5.4.13 Abb. 1: Darstellung von HK4.

2500

Magnesium (0.0666 g,  $2.739 \cdot 10^{-3}$  mol) wird mit einem Iodkristall aktiviert und in 2 mL THF vorgelegt. Eine Lösung von Brom-2-diphenylphosphanyl-thiophen **2** (0.89 g,  $2.6 \cdot 10^{-3}$  mol) in 2 mL Tetrahydrofuran wird zugetropft und die erhaltene Mischung auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 5 h bei  $65^\circ\text{C}$  wird auf RT abgekühlt und eine Lösung von 0.93 g, ( $2.6 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol **XIa** in 4 mL Toluol zugegeben. Man rührt über Nacht, dekantiert und befreit die flüssige Phase von flüchtigen Bestandteilen im Vakuum. Der Rückstand wird in 20 mL Toluol aufgenommen, filtriert und das Filtrat im Vakuum konzentriert, wobei sich das Produkt (0.38 g, 27%) als weißer Feststoff bei  $-7^\circ\text{C}$  nach zwei Tagen abscheidet. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung nach 3 d bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten.

2505



2510

5.4.13 Abb. 2: Signalzuordnung von HK4.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.82 (m, 1H, H-Thiophen), 6.89 (m 2H, H-Benzodiazaborol), 6.96 (m, H-Thiophen, H-Benzodiazaborol), 7.25 (m, 10H, N-Phenyl), 7.37 (m, 6H, P-Phenyl), 7.45 (m, 4H, P-Phenyl).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 110.2 (s, C7), 120.1 (s, C6), 127.3 (s, C15),  
2515 128.7 (s, C13), 128.4 (d, C11, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub>: 7.13 Hz), 129.6 (s, 14), 133.3 (d, 9, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>: 19.83 Hz),  
136.1 (d, C2, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>: 21.21 Hz), 136.5 (d, C3, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub>: 6.64 Hz), 137.8 (d, C8, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>: 8.74 Hz),  
138.4 (s, C12), 140.2 (s, C5), 143.6 (d, C1, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>: 25.62 Hz).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 25.34 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(111.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = -20.7 (s) ppm.

2520 MS/ EI m/= 536.3 [M<sup>+</sup>]

Struktur: heku02 (siehe Anhang)

Elementaranalyse: C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>BN<sub>2</sub>PS [536.43]

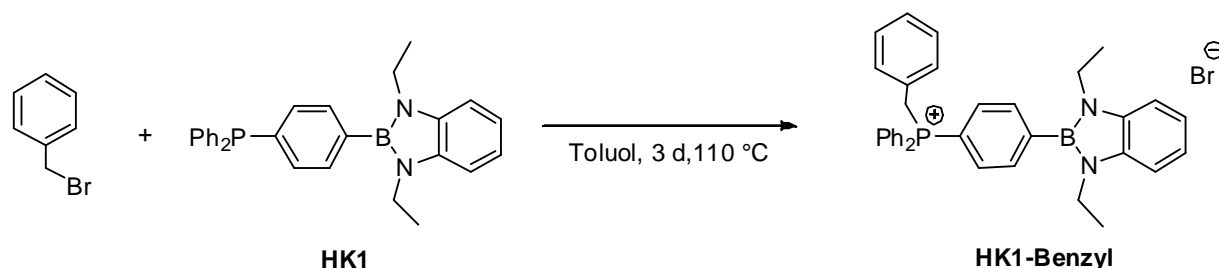
ber.: C: 76.13 %, H 4.89 %, N 5.22 %

gef.: C 76.04 %, 5.19 %, N 5.04 %

2525

## 5.4.14 Synthese von

## Benzyl(4-1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)phenyl)diphenylphosphoniumbromid (HK1-Benzyl)

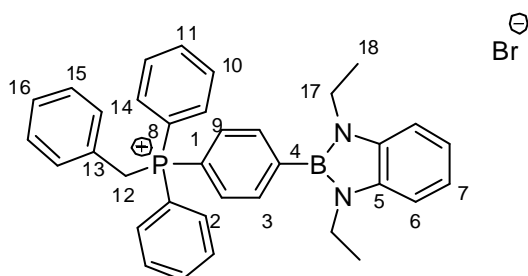


5.4.14 Abb. 1: Darstellung von HK-Benzyl.

2530

Zu einer Lösung von 0.46 g ( $1.06 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol **HK1** in 50 mL Toluol werden 0.20 g ( $1.17 \cdot 10^{-3}$  mol) Benzylbromid gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 d bei 110 °C gerührt wobei ein heller Feststoff ausfällt. Es wird heiß filtriert, je zweimal mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen und der Filterkuchen in Dichlormethan aufgenommen. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Der Kolben wird über ein U-Rohr mit einem Vorratsgefäß verbunden, welches *n*-Pentan enthält. Nach drei Tagen Lagerung bei RT kann ein farbloser Feststoff aus der Dichlormethan/*n*-Pentan-Lösung abgetrennt werden. Dabei erhält man 0.41 g (58%) des Produktes **HK1-Benzyl** als farbloses Pulver.

2535



5.4.14 Abb. 2: Signalzuordnung in HK1-Benzyl.

2540

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.31 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.13$  Hz), 3.76 (q, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.11$  Hz), 5.45 (d, 2H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-P}$ ,  $^2\text{J}_{\text{P,H}} = 14.34$  Hz), 7.11 (m 9H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ , Benzodiazaborolol-H), 7.64 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.79 (m, 10H,  $\text{P}(-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ).



2545  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.5 (s, C18), 30.9 (d, C12,  $^1J_{\text{P,C}} = 46.8$  Hz),  
37.8 (s, C17), 117.9 (d, C8,  $^1J_{\text{P,C}} = 85.8$  Hz), 118.0 (d, C1,  $^1J_{\text{P,C}} = 85.3$  Hz), 119.3 (s, C6),  
127.3 (d, C13,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.6$  Hz), 128.4 (d, C16,  $^5J_{\text{P,C}} = 3.9$  Hz), 128.8 (d, C15,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.3$  Hz),  
130.3 (d, C10,  $^3J_{\text{P,C}} = 12.6$  Hz), 131.6 (d, C14,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.5$  Hz), 133.6 (d, C3,  $^3J_{\text{P,C}} = 9.4$  Hz),  
134.5 (d, C9,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.8$  Hz), 134.9 (d, C2,  $^2J_{\text{P,C}} = 12.2$  Hz), 135.1 (d, C11,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz),  
2550 136.9 (s, C5).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.8 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 23.4 (s).

MS/ ESI positive m/z= 525.3 [ $\text{M}^+$ ].

Struktur: heku14 (siehe Anhang)

2555 Elementaranalyse:  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{BBrN}_2\text{P}$  [605.36]

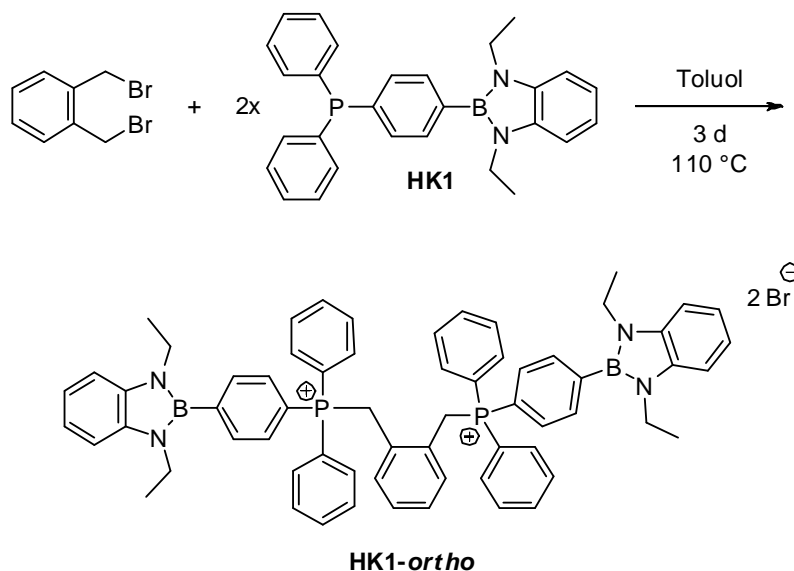
ber.: C 69.44%, H 5.83%, N 4.63%

gef.: C 68.32 %, H 5.89 %, N 4.31 %

## 5.4.15 Synthese von

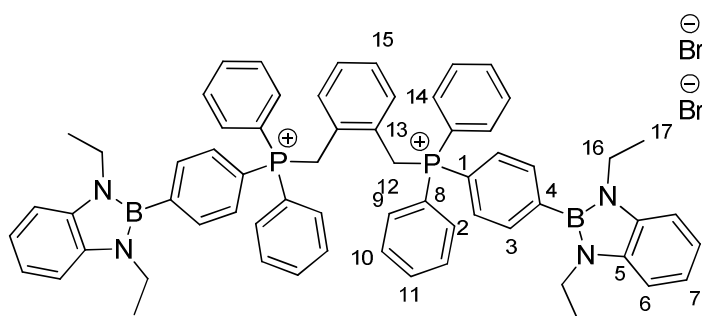
(1,2-Phenylenbis(methylen))bis((4'-(1'',3''diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborol-2''yl)phenyl) diphenylphosphoniumbromid (**HK1-ortho**)

2560

5.4.15 Abb. 1: Darstellung von **HK1-ortho**.

Zu einer Lösung von 0.26 g ( $0.60 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol (**HK1**) in 50 mL Toluol werden 0.08 g ( $0.29 \cdot 10^{-3}$  mol) 1,2-Bis-(Brommethyl)-benzol gegeben. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei 110 °C gerührt, wobei ein heller Feststoff ausfällt. Dieser wird wie vorstehend aufgereinigt, wobei man 0.25 g (73%) weißes pulvriges **HK1-ortho** erhält.

2565

5.4.15 Abb. 2: Signalzuordnung in **HK1-ortho**.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.23 (t, 12H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz), 3.73 (q, 8H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz), 4.60 (d,  $-\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^2J_{\text{P,H}} = 15.6$  Hz), 6.93 (s, 2H- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ -), 7.02 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.13 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ -), 7.21 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.65 (m, 12H,  $\text{P-C}_6\text{H}_5$ ), 7.79 (m, 8H,  $\text{P-C}_6\text{H}_5$ ), 7.95 (m, 8H,  $\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-P}$ ).

2570

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 16.6 (s, C17), 26.3 (d, C12, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 47.5 Hz), 37.7 (s, C16), 109.8 (s, C7), 117.8 (d, C8, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 85.8 Hz), 118.2 (d, C1, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 85.1 Hz), 119.6 (s, C6), 128.8 (s, C13), 129.3 (s (br), C11), 130.7 (d, C10, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.1 Hz), 133.0 (s, C15), 133.6 (d, C3, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz), 134.6 (d, C9, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.1 Hz), 135.1 (d, C2, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz), 135.8 (s, C14), 136.7 (s, C5).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 29.3 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(111.9 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 22.2 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(111.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ [ppm] = 23.2 (s).

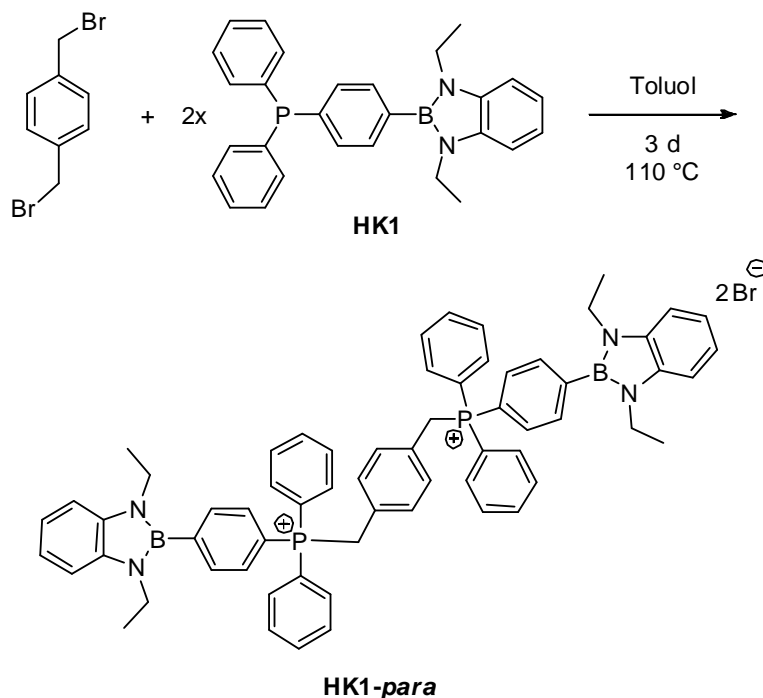
MS/ ESI positiv m/z = 486.2 [M<sup>+</sup>].

Elementaranalyse: C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [1132.60]

ber.: C 67.87%, H 5.70%, N 4.95%

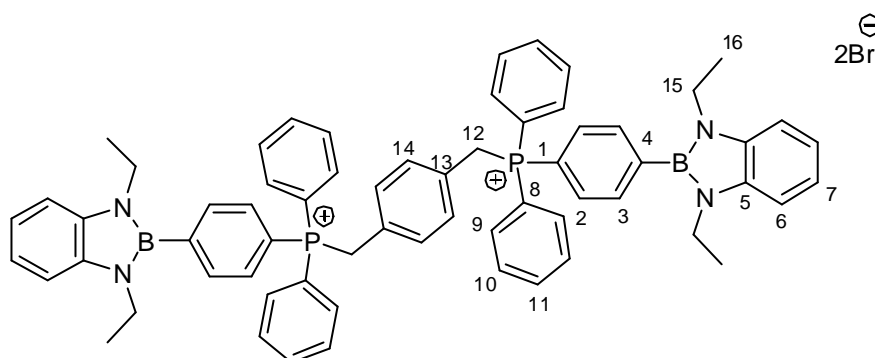
gef.: C 65.58%, H 5.73%, N 4.70%

## 5.4.16 Synthese von

(1,4-Phenylenbis(methylen))bis((4'-1'',3''-diethyl-benzodiazaborol-2''-yl)-phenyl)-diphenylphosphoniumbromid (**HK1-para**)5.4.16 Abb. 1: Darstellung von **HK1-para**.

2590 Zu einer Lösung von 0,58 g ( $1,34 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol **HK1** in 50 mL Toluol gibt man 0,176 g ( $0,67 \cdot 10^{-3}$  mol) 1,2-Bis-(Brommethyl)-benzol. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei 110 °C gerührt, wobei ein heller Feststoff ausfällt. Dieser wie beschrieben aufgereinigt, wobei 0,52 g (68%) des Produktes **HK1-para** als weißes Pulver erhalten werden.

2595

5.4.16 Abb. 2: Signalzuordnung in **HK1-para**.

<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 1.21 (t, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 7.0 Hz), 3.72 (q, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>= 7.1 Hz), 5.17 (d, 4H, P-CH<sub>2</sub>-, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub>= 14.6 Hz), 6.78 (s, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.03 (m, H-Benzodiazaborol), 7.23 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.76 (m, 28H, 2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-B).

<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ [ppm] = 1.26 (t, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>: 7.1 Hz), 3.76 (q, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>: 7.1 Hz), 4.82 (d, 4H, P-CH<sub>2</sub>-, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub>= 14.1 Hz), 6.85 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 7.1 (m, 8H, H-Benzodiazaborol), 7.64 (m, 20H, P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.82 (m, 8H, B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 16.2 (s, C16), 27.5 (d, C13, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>= 47.3 Hz), 37.2 (s, C15), 109.41 (s, C7), 117.5 (d, C8, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>= 86.6 Hz), 118.03 (d, C1, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub>= 86.4 Hz), 119.2 (s, C6), 128.3 (d, C13, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>= 8.4 Hz), 130.2 (d, C9, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>= 12.2 Hz), 131.2 (s, C11), 133.2 (d, C3, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub>= 8.9 Hz), 134.1 (d, C10, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub>= 9.3 Hz), 134.5 (d, C2, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub>= 11.8 Hz), 135.2 (s, C14), 136.3 (s, C5).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 29.0 (s).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ [ppm] = 28.5 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(202 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 23.23 (s).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(111.9 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ [ppm] = 22.7 (s).

MS/ ESI positiv m/z= 486.3 [M<sup>+</sup>].

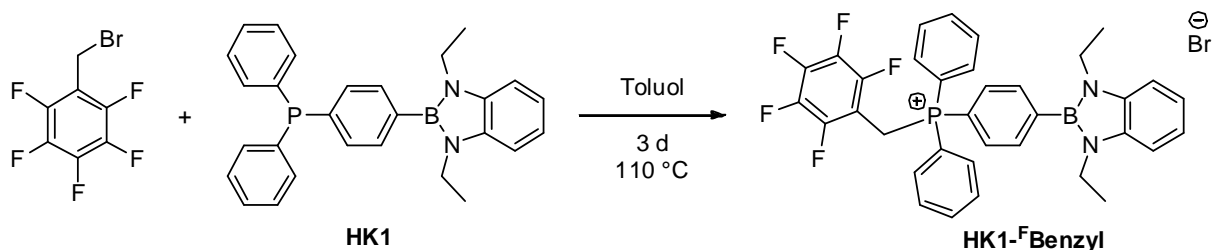
2615

Elementaranalyse: C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [1132.60]

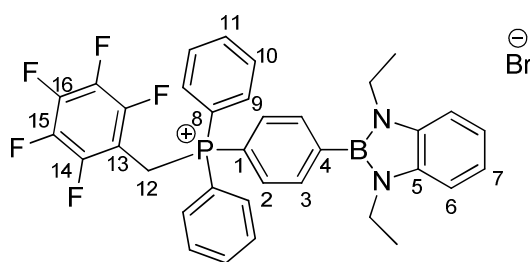
ber.: C 67.87%, H 5.70%, N 4.95%

gef.: C 65.501%, H 5.7.2%, N 4.628%

## 5.4.17 Synthese von

(4-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-phenyl)((perfluorophenyl)methyl)-diphenylphosphoniumbromid  
(HK1-<sup>F</sup>Benzyl)5.4.17 Abb. 1: Darstellung von HK1-<sup>F</sup>Benzyl.

Zu einer Lösung von 0.62 g ( $1.43 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol **HK1** in 50 mL Toluol gibt man 0.41 g ( $1.57 \cdot 10^{-3}$  mol) 1-Bromomethyl-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei 110 °C gerührt, wobei ein heller Feststoff ausfällt, der wie beschrieben aufgearbeitet wird. Man erhält 0.81 g (82%) **HK1-<sup>F</sup>Benzyl** als weißes Pulver.

5.4.17 Abb. 2: Signalzuordnung in HK1-BenzylF<sub>5</sub>.

<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.32 (t, 6H CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>: 7.1 Hz), 3.76 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>: 7.1 Hz), 5.80 (d, 2H, P-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>: 13.9 Hz), 7.09 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.16 (m, 2H, H-Benzodiazaborol), 7.73 (m, 4H, P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.86 (m, 6H, P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.00 (m, 4H, P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-B).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 16.5 (s, C18), 22.0 (d, C12, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>: 51.4 Hz), 37.9 (s, C17), 116.7 (d, C8, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub>: 26.0 Hz), 117.4 (d, C1, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub>: 32.3 Hz), 119.5 (s, C6), 130.6 (d, C9, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>: 12.9 Hz), 133.2 (d, C3, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>: 9.7 Hz), 134.3 (d, 10, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub>: 10.2 Hz), 135.2 (d, C2, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>: 12.3 Hz), 135.7 (d, C11, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub>: 2.8 Hz), 136.9 (s, C5).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(160 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 27.7 (s).

2640  $^{19}\text{F}$ -NMR (470 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = -135.87 (d, 2F, 42/39,  $^3J_{\text{F-F}}$ : 17.39 Hz), -151.06 (td, 1F, 44,  $^3J_{\text{F-F}}$ : 6.7 Hz,  $^3J_{\text{F-F}}$ : 21.0 Hz), -166.01 (dd, 2F, 40/43,  $^3J_{\text{F-F}}$ : 16.7 Hz,  $^3J_{\text{F-F}}$ : 20.7 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(202 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 22.9 (s).

MS/ ESI positiv m/z= 615.1 [ $\text{M}^+$ ]

2645 Exakte Masse: MS/ ESI positiv m/z= 615.2 (monoisotopisch)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{BBrF}_5\text{N}_2\text{P}$  [694.31]

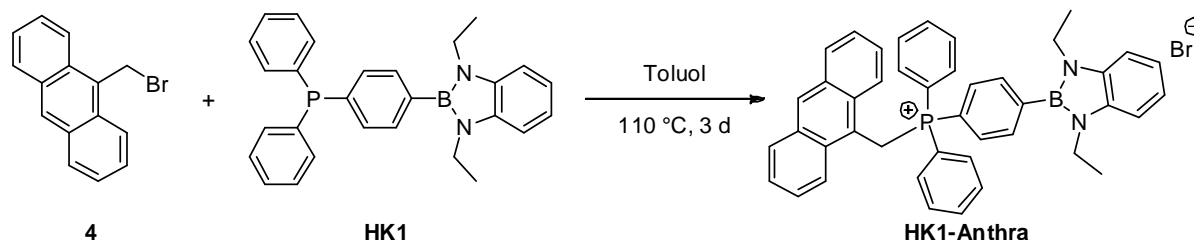
ber.: C 60.46%, H 4.35%, N 4.03%

gef.: C 56.87 %, H 4.46 %, N 3.59 %

## 5.4.18 Synthese von

## (Anthracen-9-ylmethyl)(4'-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborol-2''-yl)phenyl)-diphenylphosphoniumbromid (HK1-Anthra)

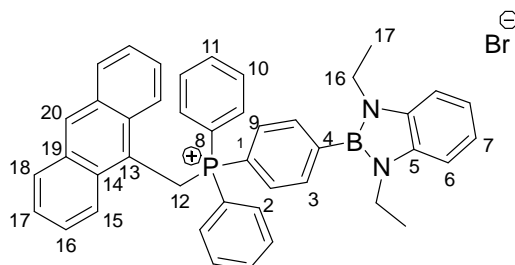
2650



5.4.18 Abb. 1: Darstellung von HK1-Anthra.

Zu einer Lösung von 0,38 g ( $0,88 \cdot 10^{-3}$  mol) 4-(Diphenylphosphanyl)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol **HK1** in 50 mL Toluol werden 0,23 g ( $0,83 \cdot 10^{-3}$  mol) 9-(Bromomethyl)-anthracen **4** gegeben. Die Reaktionslösung wird 3 d bei 110 °C gerührt, wobei ein heller Feststoff ausfällt, der zu 0,36 g (59%) beigen pulverigen **HK1-Anthra** aufgearbeitet wird.

2655



5.4.18 Abb. 2: Signalzuordnung in HK1-Anthra.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.27 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz), 3.65 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz), 6.21 (dd, 2H,  $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 5.4$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{H,P}} = 14.0$  Hz), 7.09 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.13 (m, 2H, H-Phenyl), 7.23 (t, 2H, *p*-H-Phenyl,  $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz), 7.33 (m, 2H, H-Phenylen), 7.46 (m, 2H, H-Phenylen), 7.53 (m, 4H), 7.70 (m, 6H, Anthracen (4)/ Phenyl (2)), 7.82 (m, 4H, H-Anthracen), 8.28 (s, 1H, H9-Anthracen).

2660

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.4 (s, C17), 25.9 (d, C12,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 46.6$  Hz), 37.7 (s, C16), 117.3 (d, C1,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 84.3$  Hz), 118.1 (d, C8,  $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 84.1$  Hz), 118.9 (d, C13,  $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 10.7$  Hz), 119.4 (s, C6), 124.3 (d, C15,  $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz), 125.1 (d, C17,  $^6\text{J}_{\text{P,C}} = 0.8$  Hz), 126.4 (d, C16,  $^5\text{J}_{\text{P,C}} = 1.6$  Hz), 128.9 (s, C20), 129.0 (s, C18), 130.1 (d, C10,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 12.5$  Hz), 131.1 (d, C19,  $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 4.3$  Hz), 131.2 (d, C14,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 6.1$  Hz), 133.6 (d, C3,  $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 9.4$  Hz),

2665



134.2 (d, C2,  $^2J_{P,C}$  = 12.0 Hz), 134.6 (d, C9,  $^2J_{P,C}$  = 9.9 Hz), 135.0 (d, C11,  $^4J_{P,C}$  = 2.9 Hz),  
2670 136.8 (s, C5).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 28.2 (s) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 20.0 (s) ppm

MS/ ESI positiv m/z = 625.2 [M+]

Exakte Masse: MS/ ESI positiv m/z = 625.3 [M+] (monoisotopisch)

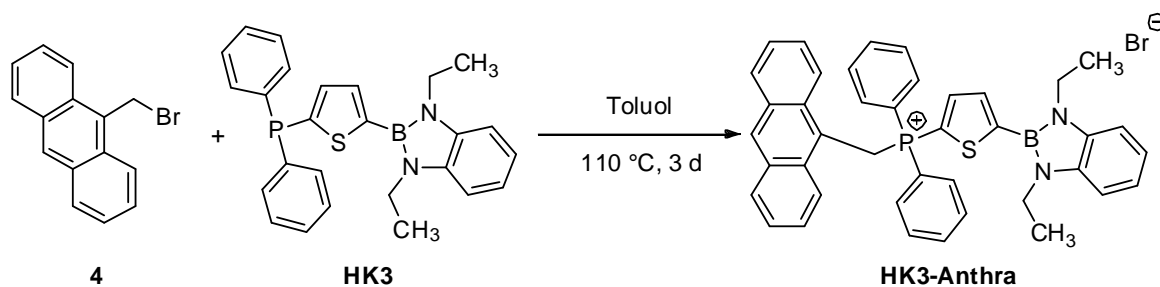
2675 Elementaranalyse:  $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{BBrN}_2\text{P}$  [705.47]

ber.: C 73.21 %, H 5.57 %, N 3.97 %

gef.: C 69.18 %, H 5.74 %, N 3.75 %

2680

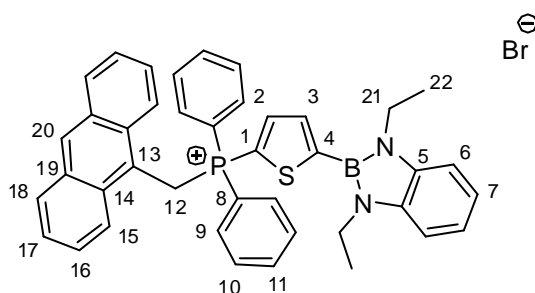
### 5.4.19 Synthese von (Anthracen-9-ylmethyl)5'-(1'',3''-diethyl-1'',2'',3''-benzodiazaborol-2''-yl)thiophen-2''-yl)diphenylphosphoniumbromid (HK3-Anthra)



5.4.19 Abb. 1: Darstellung von HK3-Anthra.

2685

Zu einer Lösung von 0,82 g ( $1.89 \cdot 10^{-3}$  mol) 5-(Diphenylphosphanyl)-2-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)thiophen **HK3** in 50 mL Toluol werden 0,56 g ( $2.08 \cdot 10^{-3}$  mol) 9-(Bromomethyl)-anthracen gegeben. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei 110 °C gerührt wobei ein heller Feststoff ausfällt, der wie bekannt gereinigt wird. Dabei werden 0,86 g (65%) des Produktes **HK3-Anthra** als gelbliches Pulver erhalten.



5.4.19 Abb. 2: Signalzuordnung in HK3-Anthra.

2690

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.18 (t, 6H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ : 7.1 Hz), 3.67 (q, 4H,  $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ : 7.1 Hz), 5.72 (d, 2H,  $^2\text{J}_{\text{P,H}}$ : 14.0 Hz), 7.04 (m, 2H, H-Anthracen), 7.17 (m, 4H, H-Benzodiazaborol), 7.38 (m, 4H H-Anthracen), 7.63 (m, 12H, P- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H-Thiophen), 8.06 (d, 2H, H-Anthracen,  $^{\text{X}}\text{J}_{\text{P,H}}$ : 8.4 Hz), 8.66 (d, 1H,  $\text{C}_{20}\text{-H}$ ,  $^6\text{J}_{\text{P,H}}$ : 3.4 Hz).

2695

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  [ppm] = 16.6 (s, C22), 27.7 (d, C12,  $^1\text{J}_{\text{C,P}}$  = 50.5 Hz), 38.5 (s, C21), 110.5 (s, C7), 119.0 (d,  $^2\text{J}_{\text{C,P}}$  = 3.9 Hz, C13), 119.4 (d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}}$  = 83.5 Hz, C1), 119.9 (d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}}$  = 87.1 Hz, C8), 120.5 (s, C6), 124.5 (d,  $^4\text{J}_{\text{C,P}}$  = 3.1 Hz, C15), 126.2 (s, C16), 127.5 (s, C17), 130.3 (s, C18), 130.6 (d,  $^5\text{J}_{\text{C,P}}$  = 6.0 Hz, C20), 131.0 (d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}}$  = 12.8 Hz, C9), 132.3 (d,  $^3\text{J}_{\text{C,P}}$  = 10.9 Hz, C14), 132.3 (s, C19), 135.1 (d,  $^1\text{J}_{\text{C,P}}$  = 10.5 Hz, C10), 136.5 (d,

2700  $^1J_{C,P} = 3.1$  Hz, C11), 136.8 (d,  $^2J_{C,P} = 15.7$  Hz, C2), 137.5 (s, C5), 145.0 (d,  $^3J_{C,P} = 10.2$  Hz, C3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(96.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 26.2 (s) ppm

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR(96.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  [ppm] = 25.2 (s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(111.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.4 (s) ppm

2705  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR(111.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.0 (s) ppm.

MS/ ESI positiv  $m/z = 631.1$  [ $\text{M}^+$ ]

Elementaranalyse:  $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{BBrN}_2\text{PS}$  [711.50]

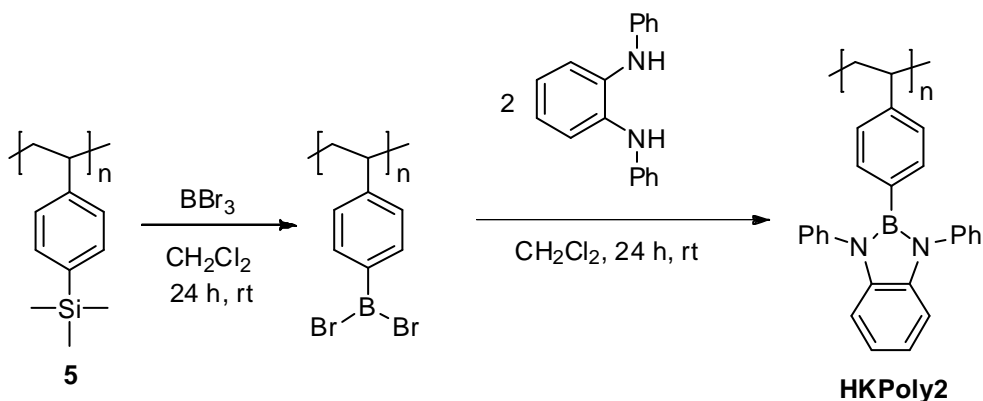
ber.: C 69.21 %, H 5.24 %, N 3.94 %

gef.: C 66.502 %, H 5.161 %, N 3.778 %

2710

Struktur: heku13 (siehe Anhang)

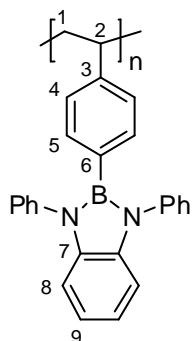
### 5.4.20 Synthese Poly[4-(1',3'-diphenyl-1'2'3'-benzodiazaboroly)styrol] (HKPoly2)



5.4.20 Abb. 1: Synthese von HKPoly2.

2715 Eine Lösung von 0.30 g ( $1.68 \cdot 10^{-3}$  mol) Poly[4-trimethylsilylstyrol] **5** in 5 mL  
 Dichormethan wird in eine Lösung von 0.469 g ( $1.87 \cdot 10^{-3}$  mol) Bortribromid in 5 mL  
 Dichlormethan gegeben und 24 h bei RT gerührt. Darauf wird eine Lösung von  
 1.02 g ( $3.29 \cdot 10^{-3}$  mol, 2.3 eq.) *N,N'*-Diphenyl-1,2-phenyldiamin in 10 mL  
 Dichlormethan zugegeben, wobei sich ein weißer Feststoff bildet. Die Lösung wird  
 2720 filtriert und darauf tropfenweise in 80 mL *n*-Hexan gegeben, worauf das Polymer  
 ausfällt. Es wird filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen und der Filterkuchen in 20 mL  
 Toluol aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und durch die Zugabe von 80 mL  
*n*-Hexan fällt das Produkt als weißer Feststoff aus der Lösung aus.

Nach Filtration, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknung im Vakuum werden 0.520 g  
 2725 (83%) **HKPoly2** erhalten.



5.4.20 Abb. 2: Signalzuordnung in HKPoly2.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.1 (m (br), 3H, H1/2), 6.4 (m (br), 18 H, H-Aryl).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (175.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 40-44 (br, C1, C2), 110.2 (C9), 120.2 (C8),  
2730 126.4 (C-Phenyl), 127 (br, C4), 128.0 (C-Phenyl), 129.3 (C-Phenyl), 134.6 (C5), 138.0  
(C7), 140.6 (C-Phenyl), 144 (br, C3).

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}NMR(96.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 26.0 (s) (*w*<sub>1/2</sub> = 1400 Hz) ppm.

GPC-RI (THF vs. PS-Standard): *M*<sub>n</sub> = 66500, *M*<sub>w</sub> = 83000, PDI = 1.25; GPC-LS (THF):  
*M*<sub>n</sub> = 281100, *M*<sub>w</sub> = 315600, PDI = 1.12, dn/dc = 0.152.

2735 Elementaranalyse: {C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>2</sub>}<sub>n</sub> [372.27]

ber.: C 83.89 %, H 5.69 %, N 7.53%

gef.: C 83.31 %, H 5.50 %, N 7.34 %

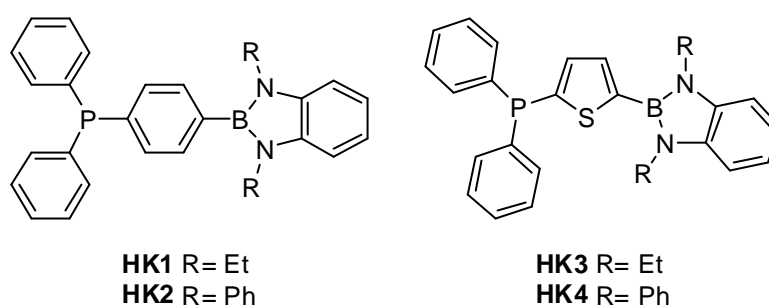
2740

## 6. ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

### 6.1 Zusammenfassung

Der Kern der vorliegenden Arbeit ist eine vergleichende Studie über den Einfluss verschiedener phosphorbasierter Akzeptorfunktionen auf die optischen Eigenschaften mehrerer 1,3,2-benzodiazaborolyl-funktionalisierter Arylsysteme.

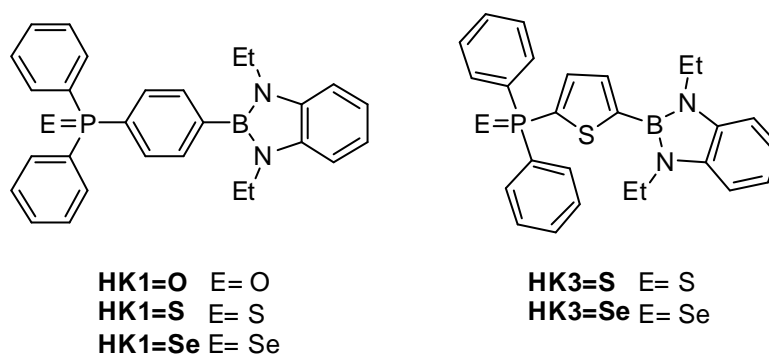
Die als Donor fungierenden Borolylgruppen sind dabei über zwei verbrückende unterschiedliche Arylsysteme mit verschiedenen Phosphor beinhaltenden Akzeptorfunktionen kombiniert worden.



2750

6.1 Abb. 1: Phosphane **HK1-HK4**.

Über eine bereits etablierte Synthesemethode wurden die neuartigen Phosphane **HK1-HK4** erhalten (**Abb. 1**). Trotz der Abwesenheit von Lumineszenz bei diesen Verbindungen waren sie doch Ausgangsmaterialien für weitere Verbindungen.

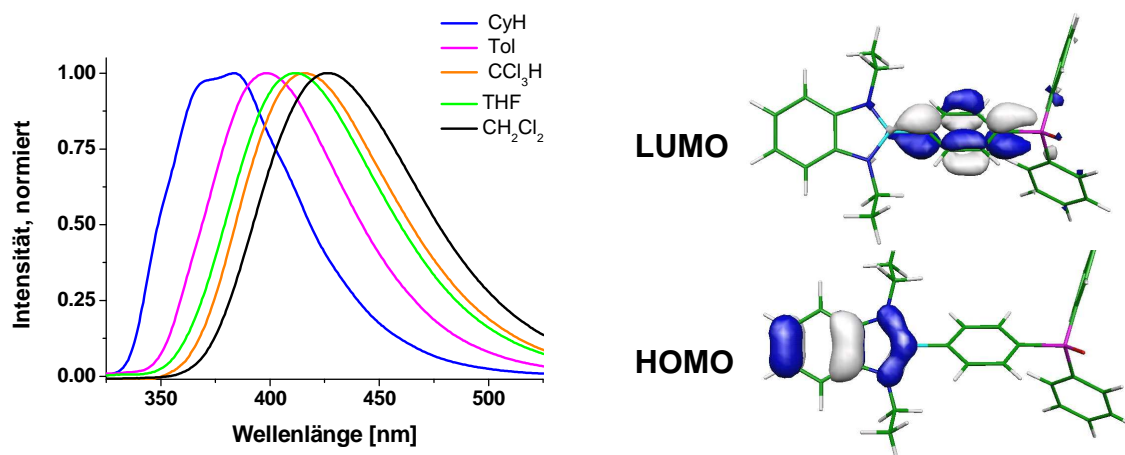


6.1 Abb. 2: Die Verschiedenen Phospha-Chalkogenderivate.

So konnten durch die heterogene Reaktion mit Oxone® (Kaliumperoxymonosulfat), durch die Umsetzung mit elementarem Schwefel und mit grauem Selen die Chalkogenide der Phosphane **HK1** und **HK3** erhalten werden (**Abb. 2**).

Dabei war es möglich selektiv die Oxidation des Phosphoratoms durchzuführen ohne die oxidationsempfindliche Benzodiazaborolylgruppe in nennenswertem

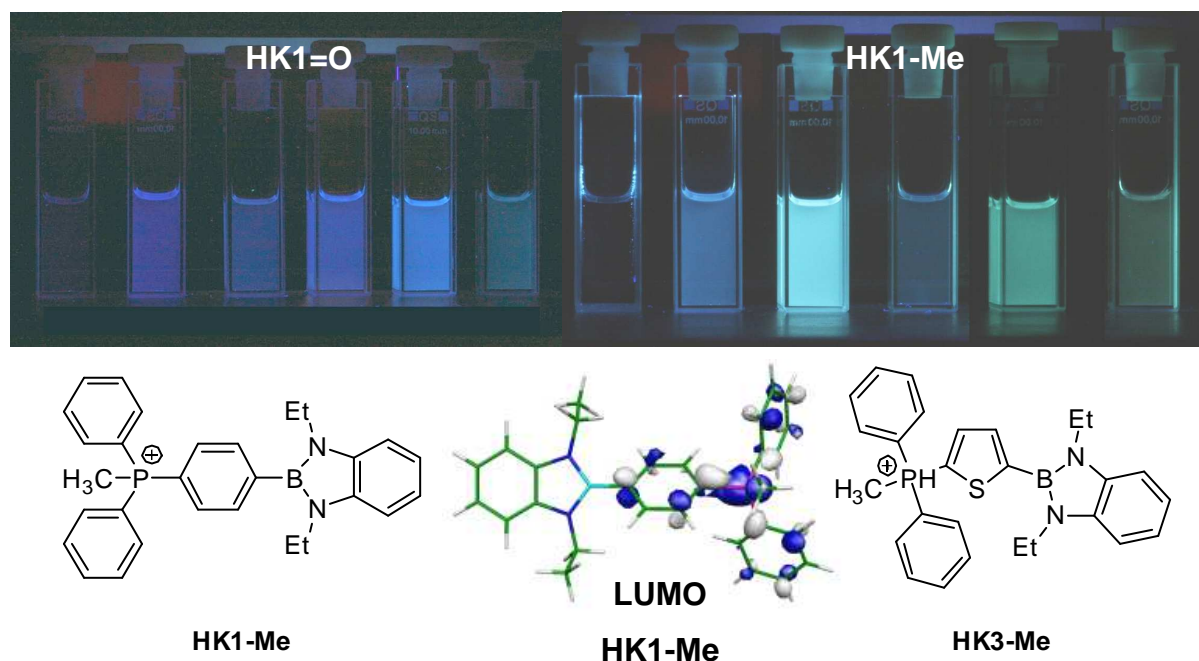
2760 Umfang anzugreifen. Die Donor-Akzeptor-Eigenschaften der Chalkogenide wurden durch die Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Emission, sowie durch theoretische Rechnungen bestätigt. Dabei hat die Akzeptor-Funktion größtenteils nur einen induktiven Einfluss, sie ist z. B. nur mit 23% am LUMO in **HK1=O** beteiligt (**Abb. 3**).



6.1 **Abb. 3:** Emissionsspektren von **HK1=O** in verschiedenen Lösungsmitteln (*links*); Molekülorbitaldarstellungen der Verbindung **HK1=O** (*rechts*).

2765

Die Ausbildung eines Phosphoniumzentrums in Verbindung **HK1-Me** durch Methylierung des Phosphoratoms von **HK1** führt dagegen zu einer signifikanten Beteiligung der Akzeptorfunktion von 81% am LUMO der Verbindung.

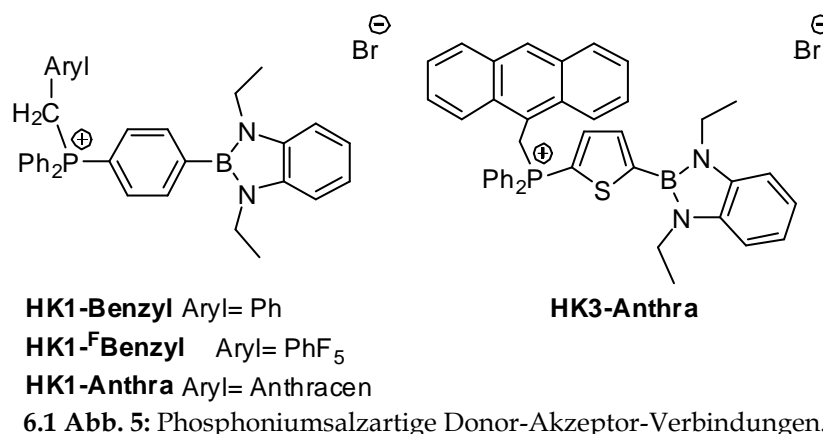


2770 **6.1 Abb. 4:** Lösungsmittlereihe von **HK1=O** und **HK1-Me** (*oben*); **HK1-Me** und **HK3-Me** (*unten*).

Auch nimmt der HOMO-LUMO-Abstand durch die Einführung eines Phosphoniumzentrums signifikant ab, sodass die Emission bei längeren Wellenlängen beobachtet wird (**Abb. 4**).

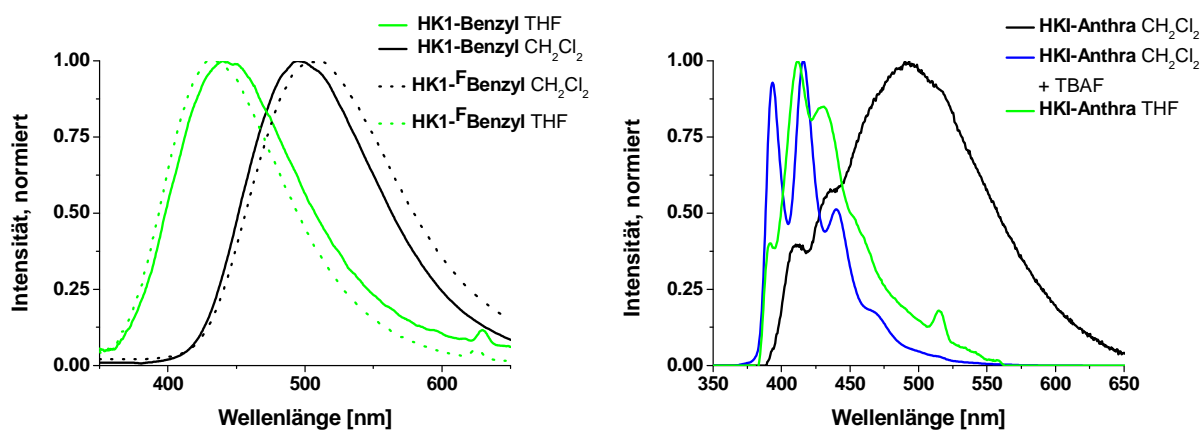
2775

In der Gruppe der phosphoniumsalzartigen Donor-Akzeptor-Verbindungen wurden noch weitere Substitutionsmuster untersucht. Im Fokus standen dabei die Einführung eines zweiten Chromophors in die Moleküle, sowie die Auswirkungen eines perfluorierten Substituenten auf ihre Lumineszenzeigenschaften (**Abb. 5**).



2780

Die Einführung der Pentafluorphenyl-Gruppe führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums von  $\Delta = 16$  nm (**HK1-Benzyl** vs. **HK1-F-Benzyl**). Demnach haben die elektronischen Eigenschaften der über die Methylen-Gruppe verbundenen Arylsysteme, trotz fehlender Konjugation, einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften dieser phosphoniumsalzartigen Donor-Akzeptor-Verbindungen.

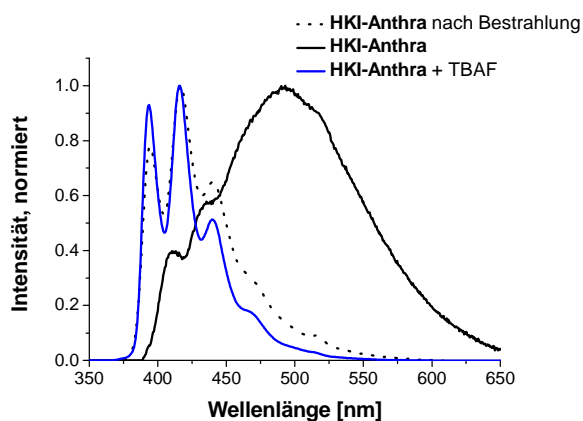


2785



Zwar konnte in **HK1-Anthra** eines der Chromophore, die 1,3,2-Benzodiazaboroly-Einheit, durch Zugabe von Fluorid-Ionen geschaltet werden, jedoch zeigt der Wechsel zwischen Dichlormethan- und Tetrahydrofuran-Lösungen einen ähnlichen Effekt auf die Emissionsbanden der jeweiligen Verbindung (**Abb. 6**).

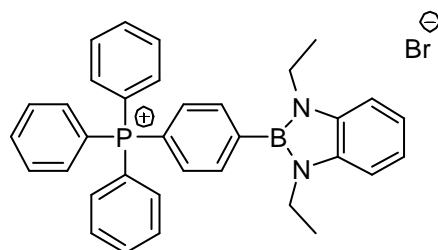
2790 Alle arylmethyl-substituierten phosphoniumsalzartigen Donor-Akzeptor-  
Verbindungen zeigen eine geringe  
Photostabilität. Der Zersetzungs-  
mechanismus wurde durch UV/Vis-  
und NMR-Spektroskopie untersucht. Es  
2795 zeigt sich eine Vielzahl von  
Zersetzungsprodukten, welche auf die  
photoinduzierte Bildung von Radikalen  
hindeuten.



6.1 **Abb. 7:** Emissionsspektren von **HK1-Anthra**

2800 Dabei zersetzen sich sowohl die Phosphonium- als auch die Benzodiazaboroly-  
Einheit der jeweiligen Verbindung. Im Falle der Anthracenderivate weisen die  
Emissionsbanden der Zersetzungsprodukte die charakteristische Bandenstruktur  
vom Anthracen auf (**Abb. 7**).

2805 Durch eine metallsalzvermittelte Kupplung von halogensubstituierten Arylsystemen  
mit dem Phosphan **HK1** konnte die Verbindung **HK1-Phenyl** dargestellt werden.



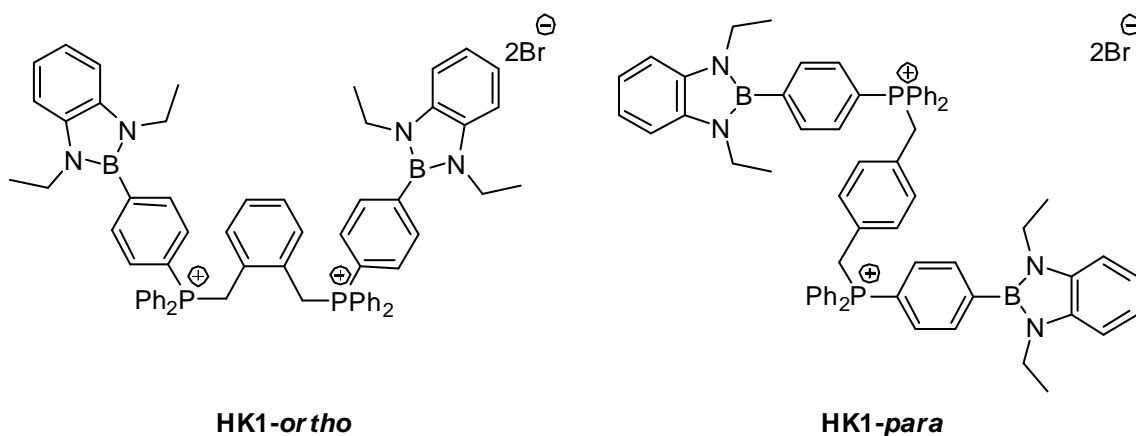
**HK1-Phenyl**

6.1 **Abb. 8:** Die Verbindung **HK1-Phenyl**

Diese Verbindung zeigte zwar eine gesteigerte Photostabilität, jedoch spaltet sich auch hier die 1,3,2-Benzodiazaborolygruppe bei UV-Bestrahlung ab. Die

2810 Tetraphenylphosphonium-Einheit erwies sich aber als photostabil, was durch Heterokern NMR-Experimente bewiesen werden konnte.

Auch die Synthese von zweifach geladenen Arylphosphoniumsalzen konnte erfolgreich durchgeführt werden.



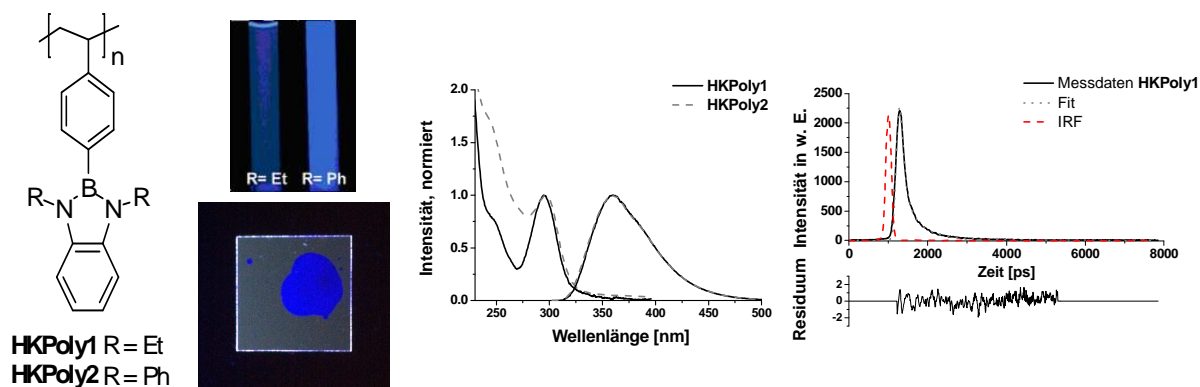
2815 **6.1 Abb. 9:** Zweifach substituierte Phosphoniumsalze **HK1-ortho** und **HK1-para**.

Diese zeigen die für methylenverbrückten Verbindungen kennzeichnende Instabilität unter Bestrahlung mit UV-Licht. Zwar lässt sich Emission der Verbindung **HK1-para** durch die Zugabe von Fluoridionen verändern, aber eine schrittweise erfolgende Schaltung der beiden 1,3,2-Benzodiazaborolyl-Funktionen konnte nicht beobachtet werden. Aufgrund der unzureichenden Photostabilität der Verbindungen wurde der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Zugabe verschiedener Mengen Fluoridionen nicht untersucht.

2820

Neben verschiedenen Donor-Akzeptor-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen an 1,3,2-benzodiazaborolylsubstituierten Polystyrolen fortgeführt. Es konnte ein neuer Syntheseweg erschlossen, sowie ein zweiter Vertreter dieser Verbindungsklasse dargestellt werden.

2825



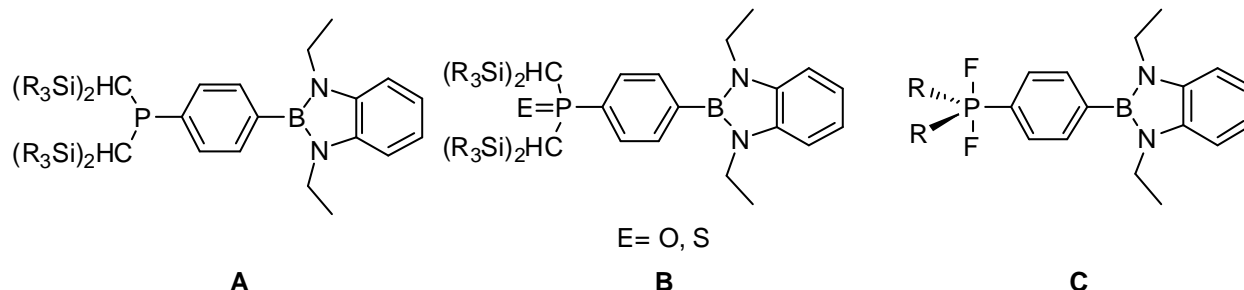
6.1 Abb. 10: Darstellung und Untersuchung der 1,3,2-benzodiazaborolyl substituiertes Polystyrole.

2830 Die optischen Eigenschaften sowie die Fluoreszenzlebenszeiten der beiden Polymere **HKPoly1** und **HKPoly2** Lösung und für **HKPoly2** auch als Film, wurden untersucht. Beide Polymere zeigen in Lösung relativ geringe Lebenszeiten, was auf einen photoinduzierten Zerfallsprozess zurückzuführen ist. Dieser wurde mit zeitaufgelösten Messungen untersucht. Trotz des photoinduzierten Zerfallsprozesses  
 2835 können für beide Polymere relativ hohe Quantenausbeuten berichtet werden (**HKPoly1**  $\phi_F = 0.77$  **HKPoly2**  $\phi_F = 0.51$ ). Als Film lieferte **HKPoly2** eine viel geringere Quantenausbeute (**HKPoly2**:  $\phi_F = 0.10$ ) und die Fluoreszenzlebenszeit ist nur unsignifikant länger als in Lösung.

2840 Die neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.<sup>[79]</sup>

## 6.2 Ausblick

Zukünftige Arbeiten, die das Forschungsfeld der phosphor- und borhaltigen Donor-Akzeptor-Systeme thematisieren, könnten verschiedene Ansätze verfolgen.



2845

6.2 Abb. 1: Lohnenswerte Syntheseziele.

Ein lohnenswertes Syntheseziel wären Verbindungen mit einer herabgesetzten Inversionsbarriere des Phosphoratoms, sodass im Falle der elektronischen Anregung eine möglichst ausgeprägte Konjugation über das gesamte System möglich wird. So könnten sich die über das Phosphoratom verbundenen  $\pi$ -Systeme leichter planarisieren, was eine Konjugation über das Phosphoratom hinaus erleichtern sollte.<sup>[80]</sup>

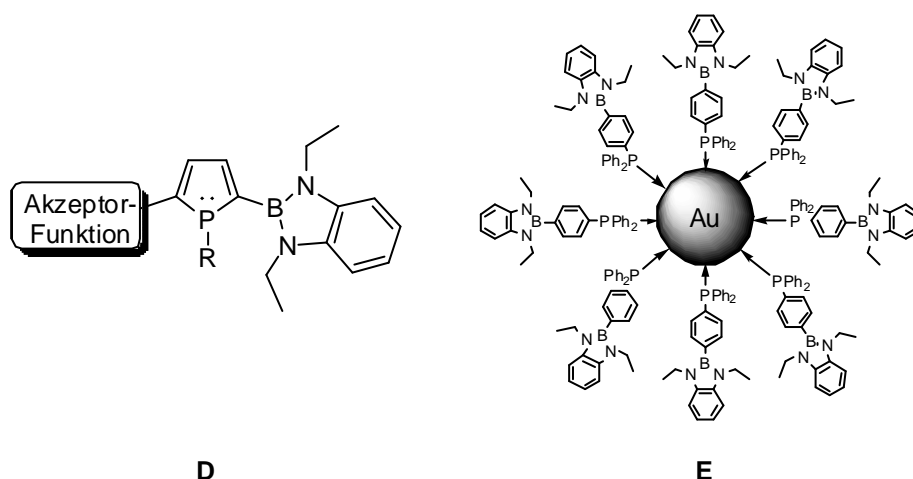
2850

Dies wäre durch die Einführung von sterischanspruchsvollen Disilyl-methylgruppen am Phosphoratom, wie in den Verbindungen **A** und **B** gezeigt, möglich. Eine weitere Möglichkeit die Reste am Phosphoratom in eine planare Konfiguration zu zwingen ist die Ausbildung eines 1,3,2-benzodiazaborolyl-funktionalisierten Difluorophosphates **C**.<sup>[81]</sup>

2855

Diese gewünschte Formation eines planarisierten Phosphoratoms liegt in sperrig substituierten Phospholen vor. So wäre die Kombination dieser Substanzklasse mit den 1,3,2-Benzodiazaborolen eine vielversprechende Herausforderung (**D**).

2860



6.3 Abb. 2: Syntheseeziele D und E.

2865

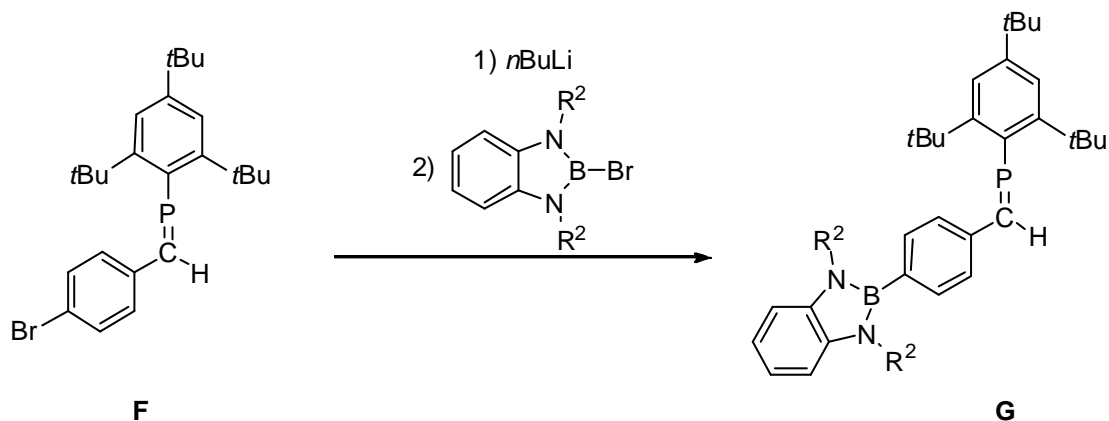
Auch ist bekannt, dass sich Phosphane an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln anlagern lassen.<sup>[82]</sup> Konnte in der vorliegenden Arbeit die stark lumineszierende Verbindung **HK1-AuCl** vorgestellt werden, so lassen die Produkte der Umsetzung von **HK1** bzw. **HK3** mit Gold-Nanopartikeln interessante Lumineszenzeigenschaften erwarten (E).

2870

Durch den Syntheszugang einer metallsalzkatalysierten Kupplung von halogensubstituierten Arylsystemen am Phosphoratom einer der Phosphan-Verbindungen wie z. B. **HK1** sind diverse vielversprechende Variationen denkbar. Schlagen erste Versuche einer zweifachen Substitution von 9,10-Dibromanthracen durch **HK1** fehl, sind jedoch in der Literatur zahlreiche weitere Beispiele von metallsalzkatalysierten Phosphoniumsalzbildungen beschrieben worden.<sup>[83,84]</sup>

2875

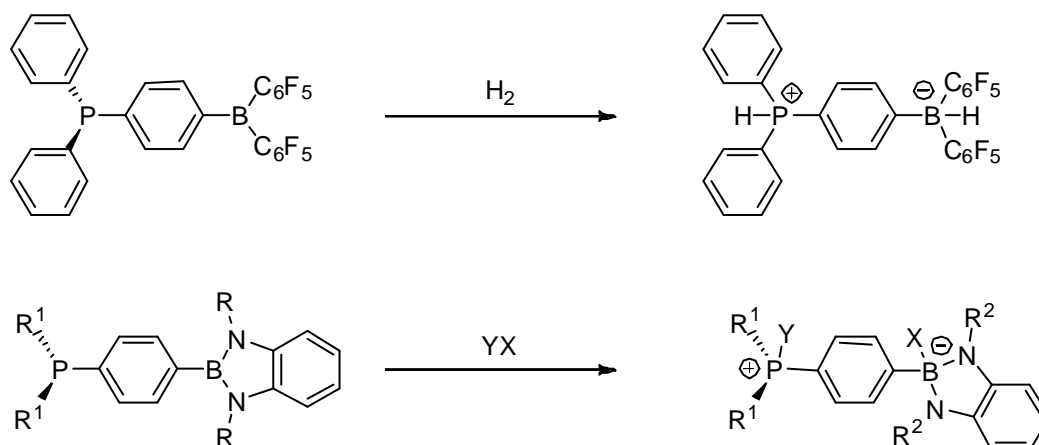
Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Kombination der 1,3,2-Benzodiazaborolyfunktion mit der etablierten Substanzklasse der Phosphaalkene F, wurde doch über monomere wie auch polymere Vertreter der Phosphaalkene mit Lumineszenzeigenschaften berichtet.<sup>[85-87]</sup>



6.2 Abb. 2: Phosphaalkene in Kombination mit 1,3,2-Benzodiazaborolen.

Auch auf dem Forschungsgebiet der frustrierten Lewis-Säure-Base-Paare sind Verbindungen welche Phosphor und die 1,3,2-Benzodiazaboroleinheit beinhalten vorstellbar. Zwar besitzt die 1,3,2-Benzodiazaboroly-Einheit bei weitem nicht die ausgeprägte Lewis-Acidität der Dimesitylboryl- bzw. der Dipentafluorphenyl-Gruppe, jedoch ist diese vielleicht gar nicht für jedes Substrat wünschenswert.

2880



6.2 Abb. 2: Kombination von frustrierten Lewis-Säure-Base-Paare mit 1,3,2-Benzodiazaborolen.

War es dem von Piers *et al.* vorgestellten 4-Phosphanylphenylboran vorbehalten ein Wasserstoffmolekül anzulagern, wäre ein auf 1,3,2-Benzodiazaborolen basierendes System vielleicht in der Lage, andere Substrate zu addieren.

2885

Letztendlich sind die potentiellen Möglichkeiten, welche die Kombination zweier solcher facettenreicher Elemente wie Bor und Phosphor ermöglichen, unerschöpflich.

## 7. ANHANG

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals Vol. 1. Aufl.*, Academic Press, New York **1987**.
- [2] J. Kaiser, H. Heil, P. Stoessel, D. Joosten, S. Leu, *PCT Int. Appl.* **2010**, 2010108579-A120100930.
- [3] P. Atkins, *Quanten*, Weinheim **1993**.
- [4] J. L. Gay-Lussac, J. L. Thenard, *Mem. De Phys. Et de Chim. de la Soc. Dàrcueil* **1809**, 10.
- [5] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **1948**, 35, 182-212.
- [6] G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4421.
- [7] G. Schmid, J. Schulze, *Angew. Chem.* **1977**, 114, 246.
- [8] G. Schmid, J. Schulze, *Chem. Ber.* **1981**, 495.
- [9] L. Weber, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4715-4722.
- [10] L. Weber, M. Schnieder, P. Lönnecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3459-3464.
- [11] H. J. Becher, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 133.
- [12] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, C1-C2.
- [13] L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 519-520.
- [14] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, 130, 705-710.
- [15] L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 491-497.
- [16] L. Weber, I. Domke, C. Schmidt, T. Braun, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 2127-2132.
- [17] L. Weber, I. Domke, A. Rausch, A. Chrostowska, A. Dargelos, *Dalton Trans.* **2004**, 2188.
- [18] L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1145-1152.

- [19] L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777–3784.
- 2920
- [20] L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2663–2668.
- [21] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Organometallics* **2009**, 28, 6234–6242.
- [22] S. Schwedler, D. Eikhoff, V. Werner, R. Brockhinke, D. Cherian, L. Weber, A. Brockhinke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 9301–9310.
- 2925
- [23] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Aufl., Wiley, New York **1991**.
- [24] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 229–236.
- 2930
- [25] K. Christoph, O. Christian, Reinhart Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1991**, 271–284.
- [26] Zheng Yuan, Nicholas J. Taylor, Yan Sun, Ian D. Williams, Lap-Tak Cheng, Todd B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 27–37.
- [27] C. C. Kathleen, L. Minh, L. Rose-Marie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 2225–2228.
- 2935
- [28] Y. Kim, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3363–3369.
- [29] C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14248–14249.
- [30] Y. Kim, H.-S. Huh, M. H. Lee, I. L. Lenov, H. Zhao, F. P. Gabbai, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2057–2062.
- [31] M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, F. P. Gabba, *Chem. Commun.* **2007**, 1133.
- 2940
- [32] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823.
- [33] L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1–31.
- [34] Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart **2002**.
- 2945
- [35] L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3091–3101.
- [36] J. J. Daly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1964**, 3799.



- [37] L. Weber, I. Domke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4715–4722.
- [38] G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Pannattoni, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2778.
- [39] G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4774–4777.
- [40] P. W. Coding, K. A. Kerr, *Acta. Cryst.* **1978**, B34, 3785.
- [41] T. Gáti, A. Simon, G. Tóth, D. Magiera, S. Moeller, H. Duddeck, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, 600–604.
- [42] D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2505.
- [43] P. W. Coding, K. A. Kerr, *Acta. Cryst.* **1979**, B35, 1261–1263.
- [44] P. Sinha, A. K. Wilson, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005** 127, 12488–12489.
- [45] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Sosoroff, *Acta. Cryst.* **1976**, 962.
- [46] Integrated Spectral Database System of Organic Compounds.
- [47] David W. Allen, John R. Charlton, Barrie G. Hutley, *Phosphorus* **1976**, 191–194.
- [48] C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3117–3124.
- [49] M. M. Ei Essawi, *Transition Met. Chem.* **1997**, 22, 117.
- [50] M. Müller, M. Albrecht, J. Sackmann, A. Hoffmann, F. Dierkes, A. Valkonen, K. Rissanen, *Dalton Trans.* **2010**, 11329.
- [51] S. Yamaguchi, S. Akijama, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 277.
- [52] S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Itoh, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **2000** 65, 4715–4720.
- [53] S. Chatterjee, P. D. Davis, P. Gottschalk, M. E. Kurz, B. Sauerwein, X. Yang, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6329–6338.
- [54] L. Atmaca, I. Kayihan, Y. Yagci, *Polymer* **2000**, 41, 6035–6041.
- [55] L. Weber, D. Eickhoff, J. Kahlert, L. Böhlting, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10328–10346.

- 2975 [56] Henry Kuhtz, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **2008**.
- [57] F. Jäkle, K. Parab, O. Achara, G. Cheng, Y. Qin, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 7123-7131.
- [58] K. Parab, A. Doshi, F. Cheng, F. Jäkle, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5961–5967.
- [59] K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885.
- 2980 [60] K. Parab, F. Jäkle, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4002–4007.
- [61] 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**, 5416–5425.
- [62] L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Böhling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2011**, 4434.
- 2985 [63] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339.
- [64] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823.
- 2990 [65] A. Chrostowska, M. Maciejczyk, A. Dargelos, P. Baylère, L. Weber, V. Werner, D. Eickhoff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2010**, *29*, 5192–5198.
- [66] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [67] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. J.* **2008**, *40*, 77–89.
- [68] X. Zhang, G. Jiang, Y. Mo, Y. Yu, H. Shi, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 51116.
- 2995 [69] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Aufl., VCH, Weinheim **2001**.
- [70] S. Schwedler, *Dissertation*, Universität Bielefeld **2009**.
- [71] H. Kuhtz, F. Cheng, S. Schwedler, L. Böhling, A. Brockhinke, L. Weber, K. Parab, F. Jäkle, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 555–559.
- [72] L. Weber, H. Kuhtz, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Mazière, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2012**, 10440-10452.
- 3000 [73] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.

- [74] V. Racinder, H. Hemling, H. Schumann, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 841.
- [75] G. P. Schiemens, *Org. Synth. Coll.* **1973**, 5, 496.
- [76] P. Leriche, D. Aillerie, S. Roquet, M. Allain, A. Cravino, P. Freire, J. Roncali, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 3202.
- [77] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 84.
- [78] M. Bullpitt, W. Kitching, D. Dodrell, W. Adcock, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 760-766.
- [79] Bernhard Kuhtz, *Dissertation*, Goethe-Universität Frankfurt am Main **1976**.
- [80] J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7-21.
- [81] K. M. Doxsee, E. M. Hanawalt, T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **1992**, 48, 1288-1290.
- [82] T. Baumgartner, R. Réau, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4681-4727.
- [83] M. David, André B. Charette, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 590-593.
- [84] M. David, André B. Charette, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2967-2974.
- [85] R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2268-2269.
- [86] A. Termaten, M. van der Sluis, F. Bickelhaupt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 11, 2049-2055.
- [87] M. Yam, J. H. Chong, C.-W. Tsang, B. O. Patrick, A. E. Lam, D. P. Gates, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5225-5234.

## 7.2 Kristallographische Daten

Table 1. Crystal data and structure refinement for heku02.		Data / restraints / parameters	9206 / 0 / 703
Identification code	heku02	Goodness-of-fit on $F^2$	1.038
Measurement device	Nonius KappaCCD	Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1285 [6873]
Empirical formula	C34 H26 B N2 P S	R indices (all data)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1411
Formula weight	536.41	Largest diff. peak and hole	0.950 and -0.268 e. $\text{\AA}^{-3}$
Temperature	100(2) K	remarks	
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$		
Crystal system, space group	Triclinic P -1		
Unit cell dimensions	a = 9.4580(3) $\text{\AA}$ alpha =		
86.151(2) deg.	b = 16.7100(5) $\text{\AA}$ beta =		
89.7926(17) deg.	c = 17.3273(7) $\text{\AA}$ gamma =		
86.628(2) deg.			
Volume	2727.55(16) $\text{\AA}^3$		
Z, Calculated density	4, 1.306 $\text{Mg}/\text{m}^3$		
Absorption coefficient	0.205 $\text{mm}^{-1}$		
F(000)	1120		
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.07 $\text{mm}^3$ ,		
Colourless fragment			
Theta range for data collection	3.17 to 25.00 deg.		
Index ranges	-11<=h<=11, -19<=k<=19, -		
20<=l<=20			
Reflections collected / unique	31193 / 9206 [R(int) = 0.059]		
Completeness to theta = 25.00	95.7%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9858 and 0.9412		
Refinement method	Full-matrix least-squares on		
$F^2$			

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku02. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3443(1)	2035(1)	3572(1)	31(1)
P(1)	868(1)	1009(1)	3998(1)	29(1)
N(1)	5905(2)	3332(1)	3140(1)	28(1)
N(2)	5037(2)	3667(1)	1918(1)	28(1)
B(1)	4686(3)	3277(2)	2651(2)	30(1)
C(1)	6953(3)	3719(2)	2703(2)	29(1)
C(2)	6425(3)	3913(2)	1957(2)	29(1)
C(3)	7220(3)	4322(2)	1399(2)	34(1)
C(4)	8564(3)	4527(2)	1616(2)	37(1)
C(5)	9087(3)	4338(2)	2353(2)	37(1)
C(6)	8287(3)	3932(2)	2912(2)	34(1)
C(7)	6120(3)	3018(2)	3922(2)	30(1)
C(8)	5237(3)	3295(2)	4496(2)	34(1)
C(9)	5341(3)	2937(2)	5243(2)	39(1)
C(10)	6343(3)	2315(2)	5418(2)	41(1)
C(11)	7251(3)	2059(2)	4848(2)	38(1)
C(12)	7148(3)	2405(2)	4100(2)	32(1)
C(13)	4261(3)	3752(2)	1202(2)	29(1)
C(14)	4723(3)	3302(2)	600(2)	36(1)
C(15)	4007(3)	3378(2)	-99(2)	37(1)
C(16)	2818(3)	3893(2)	-196(2)	39(1)
C(17)	2361(3)	4345(2)	409(2)	42(1)
C(18)	3090(3)	4283(2)	1108(2)	35(1)
C(19)	3357(3)	2811(2)	2860(2)	28(1)
C(20)	2024(3)	2874(2)	2538(2)	32(1)
C(21)	1094(3)	2315(2)	2868(2)	31(1)
C(22)	1725(3)	1805(2)	3435(2)	29(1)
C(23)	2079(3)	845(2)	4824(2)	29(1)
C(24)	2181(3)	1466(2)	5321(2)	36(1)
C(25)	3017(3)	1354(2)	5980(2)	41(1)
C(26)	3740(3)	626(2)	6161(2)	41(1)
C(27)	3640(3)	5(2)	5683(2)	40(1)
C(28)	2827(3)	116(2)	5014(2)	34(1)
C(29)	1290(3)	115(2)	3461(2)	28(1)
C(30)	332(3)	-488(2)	3542(2)	33(1)
C(31)	588(3)	-1204(2)	3192(2)	36(1)

C(32)	1794(3)	-1322(2)	2748(2)	34(1)
C(33)	2744(3)	-724(2)	2660(2)	35(1)
C(34)	2502(3)	-8(2)	3017(2)	32(1)
S(2)	1131(1)	2038(1)	8555(1)	31(1)
P(2)	3910(1)	1009(1)	8996(1)	29(1)
N(3)	-1558(2)	3370(1)	8142(1)	30(1)
N(4)	-743(2)	3713(1)	6921(1)	30(1)
B(2)	-332(3)	3312(2)	7653(2)	30(1)
C(35)	-2682(3)	3769(2)	7719(2)	30(1)
C(36)	-2185(3)	3980(2)	6970(2)	30(1)
C(37)	-3072(3)	4389(2)	6427(2)	34(1)
C(38)	-4463(3)	4584(2)	6638(2)	36(1)
C(39)	-4946(3)	4378(2)	7379(2)	35(1)
C(40)	-4062(3)	3972(2)	7929(2)	34(1)
C(41)	-1718(3)	3038(2)	8920(2)	30(1)
C(42)	-894(3)	3298(2)	9503(2)	34(1)
C(43)	-925(3)	2918(2)	10241(2)	40(1)
C(44)	-1803(3)	2295(2)	10396(2)	41(1)
C(45)	-2664(3)	2059(2)	9821(2)	39(1)
C(46)	-2624(3)	2426(2)	9084(2)	34(1)
C(47)	-1(3)	3783(2)	6200(2)	29(1)
C(48)	-429(3)	3361(2)	5588(2)	33(1)
C(49)	266(3)	3429(2)	4887(2)	36(1)
C(50)	1386(3)	3924(2)	4788(2)	39(1)
C(51)	1811(3)	4342(2)	5399(2)	41(1)
C(52)	1115(3)	4275(2)	6106(2)	35(1)
C(53)	1082(3)	2826(2)	7856(2)	28(1)
C(54)	2419(3)	2894(2)	7550(2)	32(1)
C(55)	3446(3)	2327(2)	7880(2)	32(1)
C(56)	2912(3)	1812(2)	8437(2)	28(1)
C(57)	2724(3)	833(2)	9821(2)	30(1)
C(58)	2468(3)	1445(2)	10325(2)	36(1)
C(59)	1668(3)	1321(2)	10985(2)	41(1)
C(60)	1119(3)	586(2)	11163(2)	41(1)
C(61)	1361(3)	-26(2)	10679(2)	39(1)
C(62)	2146(3)	98(2)	10005(2)	35(1)
C(63)	3684(3)	120(2)	8459(1)	27(1)
C(64)	4768(3)	-485(2)	8539(2)	32(1)
C(65)	4666(3)	-1200(2)	8187(2)	36(1)
C(66)	3500(3)	-1318(2)	7744(2)	36(1)
C(67)	2423(3)	-720(2)	7649(2)	34(1)
C(68)	2510(3)	-4(2)	8007(2)	32(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heku02.

S(1)-C(22)	1.713(3)	S(2)-C(53)	1.727(3)
S(1)-C(19)	1.728(3)	P(2)-C(56)	1.820(3)
P(1)-C(22)	1.823(3)	P(2)-C(63)	1.829(3)
P(1)-C(23)	1.833(3)	P(2)-C(57)	1.833(3)
P(1)-C(29)	1.836(3)	N(3)-C(35)	1.404(3)
N(1)-C(1)	1.405(3)	N(3)-C(41)	1.434(3)
N(1)-C(7)	1.431(3)	N(3)-B(2)	1.437(4)
N(1)-B(1)	1.444(4)	N(4)-C(36)	1.414(3)
N(2)-C(2)	1.402(3)	N(4)-C(47)	1.432(3)
N(2)-B(1)	1.435(4)	N(4)-B(2)	1.438(4)
N(2)-C(13)	1.438(3)	B(2)-C(53)	1.552(4)
B(1)-C(19)	1.546(4)	C(35)-C(40)	1.382(4)
C(1)-C(6)	1.387(4)	C(35)-C(36)	1.407(4)
C(1)-C(2)	1.398(4)	C(36)-C(37)	1.381(4)
C(2)-C(3)	1.392(4)	C(37)-C(38)	1.390(4)
C(3)-C(4)	1.395(4)	C(38)-C(39)	1.390(4)
C(4)-C(5)	1.382(4)	C(39)-C(40)	1.385(4)
C(5)-C(6)	1.392(4)	C(41)-C(42)	1.385(4)
C(7)-C(8)	1.382(4)	C(41)-C(46)	1.387(4)
C(7)-C(12)	1.391(4)	C(42)-C(43)	1.389(4)
C(8)-C(9)	1.392(4)	C(43)-C(44)	1.382(4)
C(9)-C(10)	1.383(4)	C(44)-C(45)	1.381(4)
C(10)-C(11)	1.379(4)	C(45)-C(46)	1.381(4)
C(11)-C(12)	1.385(4)	C(47)-C(52)	1.378(4)
C(13)-C(18)	1.381(4)	C(47)-C(48)	1.386(4)
C(13)-C(14)	1.381(4)	C(48)-C(49)	1.380(4)
C(14)-C(15)	1.385(4)	C(49)-C(50)	1.384(4)
C(15)-C(16)	1.380(4)	C(50)-C(51)	1.381(4)
C(16)-C(17)	1.384(4)	C(51)-C(52)	1.390(4)
C(17)-C(18)	1.391(4)	C(53)-C(54)	1.377(4)
C(19)-C(20)	1.375(4)	C(54)-C(55)	1.410(4)
C(20)-C(21)	1.412(4)	C(55)-C(56)	1.366(4)
C(21)-C(22)	1.372(4)	C(57)-C(62)	1.390(4)
C(23)-C(28)	1.392(4)	C(57)-C(58)	1.400(4)
C(23)-C(24)	1.399(4)	C(58)-C(59)	1.379(4)
C(24)-C(25)	1.389(4)	C(59)-C(60)	1.377(4)
C(25)-C(26)	1.376(4)	C(60)-C(61)	1.374(4)
C(26)-C(27)	1.378(4)	C(61)-C(62)	1.392(4)
C(27)-C(28)	1.390(4)	C(63)-C(68)	1.394(4)
C(29)-C(34)	1.391(4)	C(63)-C(64)	1.398(4)
C(29)-C(30)	1.394(4)	C(64)-C(65)	1.384(4)
C(30)-C(31)	1.385(4)	C(65)-C(66)	1.377(4)
C(31)-C(32)	1.385(4)	C(66)-C(67)	1.387(4)
C(32)-C(33)	1.384(4)	C(67)-C(68)	1.389(4)
C(33)-C(34)	1.391(4)		
S(2)-C(56)	1.719(3)	C(22)-S(1)-C(19)	93.42(12)
		C(22)-P(1)-C(23)	100.51(12)
		C(22)-P(1)-C(29)	103.57(12)
		C(23)-P(1)-C(29)	102.05(12)
		C(1)-N(1)-C(7)	123.0(2)

C(1)-N(1)-B(1)	108.5(2)
C(7)-N(1)-B(1)	128.4(2)
C(2)-N(2)-B(1)	108.5(2)
C(2)-N(2)-C(13)	120.9(2)
B(1)-N(2)-C(13)	130.3(2)
N(2)-B(1)-N(1)	105.7(2)
N(2)-B(1)-C(19)	127.7(3)
N(1)-B(1)-C(19)	126.2(3)
C(6)-C(1)-C(2)	121.0(2)
C(6)-C(1)-N(1)	130.7(3)
C(2)-C(1)-N(1)	108.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(2)
C(3)-C(2)-N(2)	129.7(2)
C(1)-C(2)-N(2)	109.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(3)
C(1)-C(6)-C(5)	117.9(3)
C(8)-C(7)-C(12)	119.9(3)
C(8)-C(7)-N(1)	119.4(2)
C(12)-C(7)-N(1)	120.6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	119.9(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.7(3)
C(11)-C(12)-C(7)	119.6(3)
C(18)-C(13)-C(14)	120.2(3)
C(18)-C(13)-N(2)	121.1(2)
C(14)-C(13)-N(2)	118.8(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.1(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(3)
C(13)-C(18)-C(17)	119.4(3)
C(20)-C(19)-B(1)	130.6(2)
C(20)-C(19)-S(1)	109.11(19)
B(1)-C(19)-S(1)	120.2(2)
C(19)-C(20)-C(21)	114.2(2)
C(22)-C(21)-C(20)	112.7(2)
C(21)-C(22)-S(1)	110.56(19)
C(21)-C(22)-P(1)	125.7(2)
S(1)-C(22)-P(1)	123.71(15)
C(28)-C(23)-C(24)	118.3(3)
C(28)-C(23)-P(1)	123.3(2)
C(24)-C(23)-P(1)	118.3(2)
C(25)-C(24)-C(23)	120.4(3)
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(25)-C(26)-C(27)	120.0(3)
C(26)-C(27)-C(28)	120.0(3)
C(27)-C(28)-C(23)	120.9(3)

C(34)-C(29)-C(30)	119.1(2)
C(34)-C(29)-P(1)	124.9(2)
C(30)-C(29)-P(1)	116.0(2)
C(31)-C(30)-C(29)	120.6(3)
C(32)-C(31)-C(30)	120.1(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.7(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.5(3)
C(33)-C(34)-C(29)	120.0(2)
C(56)-S(2)-C(53)	93.68(12)
C(56)-P(2)-C(63)	104.00(12)
C(56)-P(2)-C(57)	101.19(12)
C(63)-P(2)-C(57)	101.59(12)
C(35)-N(3)-C(41)	122.7(2)
C(35)-N(3)-B(2)	109.0(2)
C(41)-N(3)-B(2)	128.2(2)
C(36)-N(4)-C(47)	120.7(2)
C(36)-N(4)-B(2)	108.0(2)
C(47)-N(4)-B(2)	130.8(2)
N(3)-B(2)-N(4)	106.1(2)
N(3)-B(2)-C(53)	126.0(2)
N(4)-B(2)-C(53)	127.6(3)
C(40)-C(35)-N(3)	131.1(2)
C(40)-C(35)-C(36)	120.8(2)
N(3)-C(35)-C(36)	108.0(2)
C(37)-C(36)-C(35)	120.6(2)
C(37)-C(36)-N(4)	130.6(2)
C(35)-C(36)-N(4)	108.8(2)
C(36)-C(37)-C(38)	118.4(3)
C(37)-C(38)-C(39)	120.8(3)
C(40)-C(39)-C(38)	121.2(3)
C(35)-C(40)-C(39)	118.2(3)
C(42)-C(41)-C(46)	119.9(3)
C(42)-C(41)-N(3)	119.5(2)
C(46)-C(41)-N(3)	120.5(2)
C(41)-C(42)-C(43)	119.9(3)
C(44)-C(43)-C(42)	119.9(3)
C(45)-C(44)-C(43)	120.0(3)
C(44)-C(45)-C(46)	120.4(3)
C(45)-C(46)-C(41)	119.8(3)
C(52)-C(47)-C(48)	119.9(2)
C(52)-C(47)-N(4)	120.7(2)
C(48)-C(47)-N(4)	119.4(2)
C(49)-C(48)-C(47)	120.1(3)
C(48)-C(49)-C(50)	120.3(3)
C(51)-C(50)-C(49)	119.4(3)
C(50)-C(51)-C(52)	120.5(3)
C(47)-C(52)-C(51)	119.8(3)
C(54)-C(53)-B(2)	130.6(2)
C(54)-C(53)-S(2)	108.84(19)
B(2)-C(53)-S(2)	120.50(19)

C(53)-C(54)-C(55)	114.1(2)
C(56)-C(55)-C(54)	113.3(2)
C(55)-C(56)-S(2)	110.0(2)
C(55)-C(56)-P(2)	126.1(2)
S(2)-C(56)-P(2)	123.87(14)
C(62)-C(57)-C(58)	118.0(3)
C(62)-C(57)-P(2)	123.1(2)
C(58)-C(57)-P(2)	118.7(2)
C(59)-C(58)-C(57)	120.8(3)
C(60)-C(59)-C(58)	120.3(3)
C(61)-C(60)-C(59)	119.9(3)
C(60)-C(61)-C(62)	120.1(3)
C(57)-C(62)-C(61)	120.7(3)
C(68)-C(63)-C(64)	118.7(2)
C(68)-C(63)-P(2)	125.2(2)
C(64)-C(63)-P(2)	116.1(2)
C(65)-C(64)-C(63)	120.6(3)
C(66)-C(65)-C(64)	120.2(3)
C(65)-C(66)-C(67)	119.9(3)
C(66)-C(67)-C(68)	120.2(3)
C(67)-C(68)-C(63)	120.3(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku02.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	
—						
U12						
—						
S(1)	32(1)	32(1)	29(1)	4(1)	-2(1)	-
7(1)						
P(1)	32(1)	30(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	-
6(1)						
N(1)	31(1)	28(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-
4(1)						
N(2)	31(1)	30(1)	24(1)	0(1)	-1(1)	-
4(1)						
B(1)	35(2)	29(2)	25(2)	-4(1)	2(1)	-
1(1)						
C(1)	30(1)	24(1)	32(2)	-2(1)	5(1)	-
2(1)						
C(2)	33(2)	28(1)	28(2)	-4(1)	2(1)	-
7(1)						
C(3)	37(2)	32(2)	31(2)	1(1)	1(1)	-
4(1)						
C(4)	38(2)	36(2)	38(2)	-1(1)	5(1)	-
8(1)						
C(5)	32(2)	35(2)	43(2)	-3(1)	1(1)	-
7(1)						
C(6)	38(2)	32(2)	32(2)	-2(1)	-5(1)	-
4(1)						
C(7)	34(2)	29(1)	27(2)	-1(1)	-3(1)	-
10(1)						
C(8)	37(2)	35(2)	30(2)	-5(1)	-2(1)	-
6(1)						
C(9)	45(2)	45(2)	28(2)	-4(1)	3(1)	-
16(1)						
C(10)	49(2)	46(2)	30(2)	7(1)	-7(1)	-
19(2)						
C(11)	40(2)	34(2)	41(2)	4(1)	-7(1)	-
9(1)						
C(12)	34(2)	33(2)	31(2)	-2(1)	-4(1)	-
7(1)						

ANHANG



6(1)	C(13)	31(1)	30(1)	25(2)	4(1)	1(1)	-	N(4)	35(1)	33(1)	21(1)	0(1)	1(1)	-	
1(1)	C(14)	39(2)	38(2)	30(2)	-2(1)	1(1)	-	1(1)	B(2)	36(2)	30(2)	26(2)	-2(1)	-2(1)	-
10(1)	C(15)	44(2)	43(2)	24(2)	-1(1)	3(1)	-	10(1)	C(35)	35(2)	27(1)	27(2)	-1(1)	-1(1)	-
14(1)	C(16)	43(2)	47(2)	27(2)	3(1)	-6(1)	-	2(1)	C(36)	33(2)	27(1)	30(2)	-2(1)	-2(1)	-
0(1)	C(17)	36(2)	45(2)	42(2)	11(2)	-7(1)	-	4(1)	C(37)	43(2)	31(2)	28(2)	2(1)	2(1)	-
3(1)	C(18)	39(2)	33(2)	34(2)	3(1)	2(1)	-	3(1)	C(38)	39(2)	27(2)	40(2)	-2(1)	-7(1)	-
1(1)	C(19)	34(2)	26(1)	24(2)	-3(1)	1(1)	-	1(1)	C(39)	32(2)	31(2)	42(2)	-5(1)	-2(1)	-
3(1)	C(20)	38(2)	33(2)	24(2)	2(1)	2(1)	-	2(1)	C(40)	37(2)	33(2)	32(2)	-3(1)	1(1)	-
4(1)	C(21)	29(1)	38(2)	27(2)	-2(1)	1(1)	-	5(1)	C(41)	31(2)	33(2)	26(2)	0(1)	3(1)	-
4(1)	C(22)	32(2)	31(2)	25(2)	-2(1)	2(1)	-	4(1)	C(42)	37(2)	36(2)	30(2)	-5(1)	1(1)	-
10(1)	C(23)	33(2)	33(2)	22(1)	0(1)	5(1)	-	2(1)	C(43)	39(2)	48(2)	31(2)	-6(1)	-2(1)	-
9(1)	C(24)	45(2)	34(2)	29(2)	-2(1)	9(1)	-	7(1)	C(44)	46(2)	47(2)	29(2)	4(1)	6(1)	-
22(2)	C(25)	50(2)	50(2)	27(2)	-7(1)	6(1)	-	11(2)	C(45)	40(2)	37(2)	38(2)	3(1)	6(1)	-
16(2)	C(26)	37(2)	63(2)	26(2)	3(2)	-2(1)	-	2(1)	C(46)	35(2)	34(2)	33(2)	-4(1)	3(1)	-
3(1)	C(27)	39(2)	48(2)	32(2)	5(1)	2(1)	-	0(1)	C(47)	33(2)	27(1)	26(2)	1(1)	-1(1)	-
6(1)	C(28)	38(2)	39(2)	26(2)	-1(1)	2(1)	-	1(1)	C(48)	35(2)	36(2)	28(2)	-2(1)	-3(1)	-
5(1)	C(29)	32(1)	32(1)	21(1)	1(1)	-3(1)	-	6(1)	C(49)	41(2)	42(2)	25(2)	-2(1)	-5(1)	-
8(1)	C(30)	34(2)	39(2)	27(2)	-2(1)	2(1)	-	2(1)	C(50)	41(2)	52(2)	24(2)	6(1)	1(1)	-
14(1)	C(31)	42(2)	37(2)	31(2)	-6(1)	3(1)	-	2(1)	C(51)	41(2)	50(2)	32(2)	9(1)	1(1)	-
4(1)	C(32)	43(2)	33(2)	28(2)	-7(1)	-1(1)	-	11(1)	C(52)	40(2)	37(2)	27(2)	-1(1)	-2(1)	-
4(1)	C(33)	35(2)	41(2)	29(2)	-4(1)	2(1)	-	10(1)	C(53)	37(2)	28(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	-
10(1)	C(34)	35(2)	35(2)	27(2)	-1(1)	0(1)	-	7(1)	C(54)	37(2)	31(2)	27(2)	6(1)	0(1)	-
2(1)	S(2)	32(1)	32(1)	28(1)	3(1)	1(1)	-	6(1)	C(55)	30(2)	41(2)	25(2)	-2(1)	2(1)	-
3(1)	P(2)	32(1)	31(1)	25(1)	-2(1)	-3(1)	-	7(1)	C(56)	30(1)	33(2)	22(1)	0(1)	4(1)	-
3(1)	N(3)	34(1)	32(1)	23(1)	2(1)	-1(1)	-	1(1)	C(57)	33(2)	34(2)	24(2)	-1(1)	-6(1)	-
								2(1)							

1(1)	C(58)	42(2)	37(2)	28(2)	1(1)	-7(1)	
12(1)	C(59)	46(2)	48(2)	29(2)	-9(1)	-4(1)	
4(1)	C(60)	34(2)	61(2)	27(2)	1(2)	0(1)	
5(1)	C(61)	39(2)	48(2)	30(2)	3(1)	-1(1)	-
1(1)	C(62)	39(2)	39(2)	26(2)	-2(1)	-3(1)	-
3(1)	C(63)	30(1)	32(1)	19(1)	0(1)	2(1)	-
2(1)	C(64)	33(2)	40(2)	25(2)	-2(1)	-2(1)	-
4(1)	C(65)	37(2)	37(2)	33(2)	-4(1)	-2(1)	
4(1)	C(66)	46(2)	33(2)	29(2)	-6(1)	1(1)	-
5(1)	C(67)	35(2)	39(2)	28(2)	-4(1)	-4(1)	-
0(1)	C(68)	34(2)	35(2)	27(2)	-1(1)	-2(1)	

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku02.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6864	4456	892	40
H(4)	9135	4804	1247	44
H(5)	10007	4487	2481	44
H(6)	8643	3805	3420	41
H(8)	4561	3729	4380	41
H(9)	4721	3119	5635	46
H(10)	6406	2066	5926	50
H(11)	7956	1641	4971	46
H(12)	7775	2224	3711	39
H(14)	5534	2940	666	43
H(15)	4336	3073	-514	44
H(16)	2317	3938	-672	47
H(17)	1542	4701	345	50
H(18)	2785	4603	1517	42
H(20)	1753	3260	2130	38
H(21)	135	2295	2713	38
H(24)	1674	1968	5206	43
H(25)	3091	1781	6310	50
H(26)	4308	553	6614	50
H(27)	4127	-500	5812	48
H(28)	2780	-311	4681	41
H(30)	-503	-407	3840	39
H(31)	-65	-1614	3257	43
H(32)	1967	-1812	2506	41
H(33)	3568	-804	2353	42
H(34)	3165	398	2957	38
H(37)	-2740	4533	5921	41
H(38)	-5091	4861	6271	43
H(39)	-5900	4518	7512	42
H(40)	-4395	3837	8436	41
H(42)	-308	3735	9398	41
H(43)	-344	3087	10638	48
H(44)	-1815	2029	10898	50
H(45)	-3287	1641	9933	46
H(46)	-3215	2259	8690	41
H(48)	-1202	3025	5652	40
H(49)	-25	3135	4471	43
H(50)	1857	3975	4303	47
H(51)	2584	4679	5335	49

H(52)	1408	4568	6523	41
H(54)	2631	3287	7152	38
H(55)	4414	2306	7729	38
H(58)	2849	1953	10212	43
H(59)	1496	1745	11319	50
H(60)	573	502	11619	49
H(61)	992	-535	10805	47
H(62)	2289	-324	9667	42
H(64)	5582	-406	8837	39
H(65)	5404	-1610	8251	43
H(66)	3434	-1808	7503	43
H(67)	1624	-799	7339	40
H(68)	1766	402	7944	38

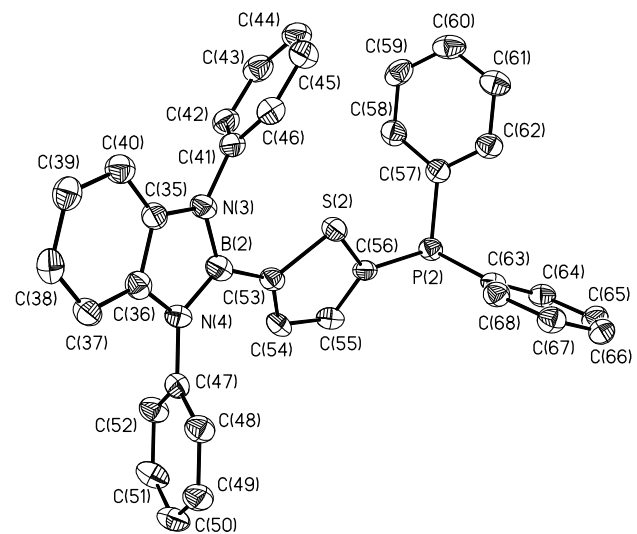
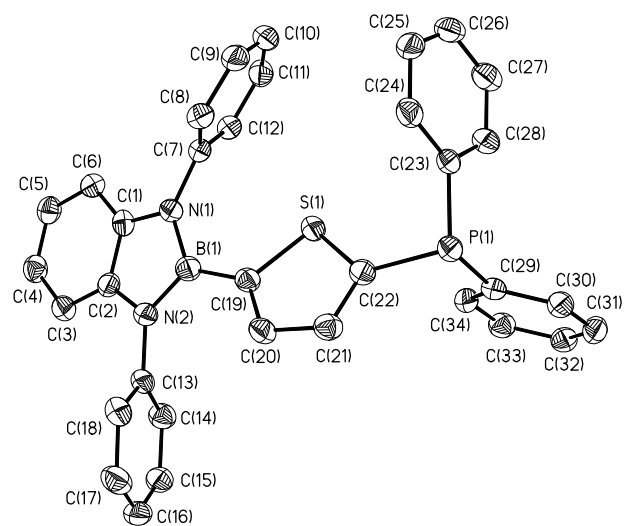
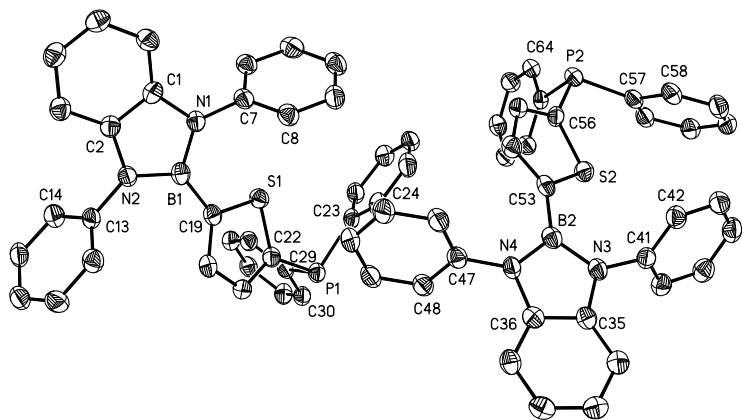


Table 1. Crystal data and structure refinement for heku04.

Identification code	heku04
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C36 H28 B N2 P
Formula weight	530.38
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 12.5392(7) Å    alpha =
82.4670(10) deg.	b = 14.6997(7) Å    beta =
80.338(2) deg.	c = 15.4585(8) Å    gamma =
86.381(2) deg.	
Volume	2782.2(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.266 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.081 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1112
Crystal size, colour and habit	0.15 x 0.15 x 0.12 mm <sup>3</sup> ,
colorless fragment	
Theta range for data collection	3.04 to 72.00 deg.
Index ranges	-15<=h<=13, -17<=k<=18, -
19<=l<=19	
Reflections collected / unique	36522 / 10474 [R(int) =
0.0264]	
Completeness to theta = 72.00	95.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8857 and 0.8563

F <sup>2</sup>	Refinement method	Full-matrix least-squares on
	Data / restraints / parameters	10474 / 0 / 721
	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
	Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0892
	[9887]	
	R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0910
	Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.309 e.Å <sup>-3</sup>
	remarks	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku04.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	4936(1)	794(1)	6028(1)	19(1)
N(1)	3659(1)	3768(1)	2249(1)	19(1)
N(2)	3266(1)	4802(1)	3255(1)	20(1)
B(1)	3616(1)	3864(1)	3168(1)	19(1)
C(1)	3359(1)	4617(1)	1803(1)	20(1)
C(2)	3111(1)	5248(1)	2422(1)	20(1)
C(3)	2784(1)	6151(1)	2167(1)	24(1)
C(4)	2714(1)	6407(1)	1277(1)	27(1)
C(5)	2958(1)	5781(1)	664(1)	26(1)
C(6)	3282(1)	4874(1)	919(1)	23(1)
C(7)	3922(1)	2963(1)	1819(1)	20(1)
C(8)	4778(1)	2954(1)	1119(1)	24(1)
C(9)	5061(1)	2150(1)	734(1)	29(1)
C(10)	4491(1)	1363(1)	1043(1)	31(1)
C(11)	3633(1)	1376(1)	1737(1)	29(1)
C(12)	3343(1)	2178(1)	2124(1)	24(1)
C(13)	3150(1)	5294(1)	4008(1)	19(1)
C(14)	4065(1)	5543(1)	4300(1)	24(1)
C(15)	3956(1)	6007(1)	5041(1)	29(1)
C(16)	2941(1)	6223(1)	5486(1)	29(1)
C(17)	2024(1)	5990(1)	5187(1)	29(1)
C(18)	2130(1)	5528(1)	4444(1)	25(1)
C(19)	3943(1)	3104(1)	3896(1)	18(1)
C(20)	4790(1)	2455(1)	3693(1)	19(1)
C(21)	5119(1)	1794(1)	4334(1)	19(1)
C(22)	4597(1)	1743(1)	5211(1)	19(1)
C(23)	3729(1)	2364(1)	5417(1)	22(1)
C(24)	3423(1)	3037(1)	4777(1)	21(1)
C(25)	6427(1)	736(1)	5818(1)	21(1)
C(26)	6938(1)	-129(1)	5933(1)	29(1)
C(27)	8060(1)	-222(1)	5864(1)	39(1)
C(28)	8683(1)	542(1)	5670(1)	33(1)
C(29)	8184(1)	1407(1)	5539(1)	28(1)
C(30)	7067(1)	1504(1)	5612(1)	24(1)
C(31)	4712(1)	1355(1)	7045(1)	20(1)
C(32)	4281(1)	834(1)	7832(1)	24(1)

C(33)	4110(1)	1216(1)	8624(1)	27(1)
C(34)	4362(1)	2115(1)	8638(1)	26(1)
C(35)	4802(1)	2637(1)	7861(1)	26(1)
C(36)	4974(1)	2261(1)	7071(1)	23(1)
P(2)	47(1)	4304(1)	1474(1)	19(1)
N(3)	1304(1)	1378(1)	-1958(1)	21(1)
N(4)	1609(1)	337(1)	-772(1)	21(1)
B(2)	1277(1)	1280(1)	-1023(1)	21(1)
C(37)	1640(1)	536(1)	-2265(1)	22(1)
C(38)	1828(1)	-107(1)	-1541(1)	22(1)
C(39)	2164(1)	-1006(1)	-1666(1)	27(1)
C(40)	2342(1)	-1232(1)	-2533(1)	30(1)
C(41)	2179(1)	-596(1)	-3245(1)	29(1)
C(42)	1818(1)	304(1)	-3123(1)	25(1)
C(43)	1122(1)	2193(1)	-2537(1)	21(1)
C(44)	291(1)	2252(1)	-3036(1)	26(1)
C(45)	116(1)	3059(1)	-3584(1)	30(1)
C(46)	764(1)	3798(1)	-3634(1)	29(1)
C(47)	1595(1)	3737(1)	-3136(1)	29(1)
C(48)	1778(1)	2931(1)	-2587(1)	25(1)
C(49)	1765(1)	-76(1)	87(1)	22(1)
C(50)	1005(1)	98(1)	819(1)	24(1)
C(51)	1188(1)	-244(1)	1666(1)	28(1)
C(52)	2116(1)	-778(1)	1792(1)	29(1)
C(53)	2867(1)	-963(1)	1063(1)	28(1)
C(54)	2699(1)	-612(1)	214(1)	25(1)
C(55)	951(1)	2048(1)	-409(1)	21(1)
C(56)	-34(1)	2553(1)	-413(1)	23(1)
C(57)	-351(1)	3215(1)	160(1)	22(1)
C(58)	322(1)	3402(1)	741(1)	20(1)
C(59)	1324(1)	2922(1)	727(1)	22(1)
C(60)	1625(1)	2251(1)	173(1)	22(1)
C(61)	-1429(1)	4505(1)	1575(1)	20(1)
C(62)	-1797(1)	5346(1)	1184(1)	24(1)
C(63)	-2897(1)	5571(1)	1236(1)	27(1)
C(64)	-3648(1)	4964(1)	1691(1)	28(1)
C(65)	-3295(1)	4127(1)	2087(1)	37(1)
C(66)	-2198(1)	3899(1)	2030(1)	34(1)
C(67)	211(1)	3592(1)	2522(1)	20(1)
C(68)	694(1)	3989(1)	3123(1)	22(1)
C(69)	872(1)	3483(1)	3918(1)	25(1)
C(70)	567(1)	2583(1)	4120(1)	26(1)
C(71)	87(1)	2176(1)	3525(1)	25(1)
C(72)	-78(1)	2674(1)	2728(1)	23(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heku04.

P(1)-C(22)	1.8347(11)
P(1)-C(25)	1.8417(13)
P(1)-C(31)	1.8422(12)
N(1)-C(1)	1.4055(15)
N(1)-C(7)	1.4265(15)
N(1)-B(1)	1.4381(16)
N(2)-C(2)	1.4051(15)
N(2)-C(13)	1.4314(15)
N(2)-B(1)	1.4379(16)
B(1)-C(19)	1.5644(17)
C(1)-C(6)	1.3875(17)
C(1)-C(2)	1.4028(17)
C(2)-C(3)	1.3907(17)
C(3)-C(4)	1.3945(18)
C(4)-C(5)	1.390(2)
C(5)-C(6)	1.3953(18)
C(7)-C(12)	1.3893(18)
C(7)-C(8)	1.3916(18)
C(8)-C(9)	1.3920(18)
C(9)-C(10)	1.386(2)
C(10)-C(11)	1.387(2)
C(11)-C(12)	1.3917(18)
C(13)-C(14)	1.3867(17)
C(13)-C(18)	1.3876(18)
C(14)-C(15)	1.3919(18)
C(15)-C(16)	1.381(2)
C(16)-C(17)	1.387(2)
C(17)-C(18)	1.3920(18)
C(19)-C(24)	1.4025(17)
C(19)-C(20)	1.4055(16)
C(20)-C(21)	1.3891(16)
C(21)-C(22)	1.3986(17)
C(22)-C(23)	1.3973(17)
C(23)-C(24)	1.3887(17)
C(25)-C(26)	1.3914(17)
C(25)-C(30)	1.3985(18)
C(26)-C(27)	1.392(2)
C(27)-C(28)	1.381(2)
C(28)-C(29)	1.386(2)
C(29)-C(30)	1.3858(19)
C(31)-C(32)	1.3945(17)
C(31)-C(36)	1.3991(17)
C(32)-C(33)	1.3921(19)
C(33)-C(34)	1.383(2)
C(34)-C(35)	1.3876(19)
C(35)-C(36)	1.3836(18)

P(2)-C(58)	1.8346(12)
P(2)-C(61)	1.8402(12)
P(2)-C(67)	1.8439(12)
N(3)-C(37)	1.3981(15)
N(3)-C(43)	1.4280(15)
N(3)-B(2)	1.4289(17)
N(4)-C(38)	1.4089(16)
N(4)-C(49)	1.4257(16)
N(4)-B(2)	1.4441(17)
B(2)-C(55)	1.5606(17)
C(37)-C(42)	1.3904(18)
C(37)-C(38)	1.4085(18)
C(38)-C(39)	1.3903(17)
C(39)-C(40)	1.400(2)
C(40)-C(41)	1.382(2)
C(41)-C(42)	1.3963(18)
C(43)-C(44)	1.3894(18)
C(43)-C(48)	1.3897(18)
C(44)-C(45)	1.3929(19)
C(45)-C(46)	1.384(2)
C(46)-C(47)	1.387(2)
C(47)-C(48)	1.3931(19)
C(49)-C(50)	1.3924(18)
C(49)-C(54)	1.3959(18)
C(50)-C(51)	1.3899(18)
C(51)-C(52)	1.389(2)
C(52)-C(53)	1.387(2)
C(53)-C(54)	1.3914(19)
C(55)-C(56)	1.4007(17)
C(55)-C(60)	1.4030(17)
C(56)-C(57)	1.3951(17)
C(57)-C(58)	1.3938(17)
C(58)-C(59)	1.4007(17)
C(59)-C(60)	1.3835(17)
C(61)-C(62)	1.3903(17)
C(61)-C(66)	1.3911(18)
C(62)-C(63)	1.3889(19)
C(63)-C(64)	1.377(2)
C(64)-C(65)	1.382(2)
C(65)-C(66)	1.385(2)
C(67)-C(68)	1.3950(17)
C(67)-C(72)	1.4012(17)
C(68)-C(69)	1.3938(18)
C(69)-C(70)	1.382(2)
C(70)-C(71)	1.3936(19)
C(71)-C(72)	1.3881(17)
C(22)-P(1)-C(25)	102.91(5)
C(22)-P(1)-C(31)	101.35(5)
C(25)-P(1)-C(31)	99.33(5)

C(1)-N(1)-C(7) 122.83(10)  
 C(1)-N(1)-B(1) 108.93(10)  
 C(7)-N(1)-B(1) 128.22(10)  
 C(2)-N(2)-C(13) 121.23(9)  
 C(2)-N(2)-B(1) 108.75(10)  
 C(13)-N(2)-B(1) 129.86(10)  
 N(2)-B(1)-N(1) 105.53(10)  
 N(2)-B(1)-C(19) 128.27(11)  
 N(1)-B(1)-C(19) 126.14(10)  
 C(6)-C(1)-C(2) 121.01(11)  
 C(6)-C(1)-N(1) 130.77(11)  
 C(2)-C(1)-N(1) 108.22(10)  
 C(3)-C(2)-C(1) 121.05(11)  
 C(3)-C(2)-N(2) 130.38(11)  
 C(1)-C(2)-N(2) 108.57(10)  
 C(2)-C(3)-C(4) 117.72(12)  
 C(5)-C(4)-C(3) 121.21(11)  
 C(4)-C(5)-C(6) 121.17(11)  
 C(1)-C(6)-C(5) 117.84(11)  
 C(12)-C(7)-C(8) 120.18(11)  
 C(12)-C(7)-N(1) 119.59(11)  
 C(8)-C(7)-N(1) 120.20(11)  
 C(7)-C(8)-C(9) 119.60(12)  
 C(10)-C(9)-C(8) 120.32(13)  
 C(9)-C(10)-C(11) 119.93(12)  
 C(10)-C(11)-C(12) 120.15(13)  
 C(7)-C(12)-C(11) 119.82(12)  
 C(14)-C(13)-C(18) 119.83(11)  
 C(14)-C(13)-N(2) 119.72(11)  
 C(18)-C(13)-N(2) 120.44(11)  
 C(13)-C(14)-C(15) 119.89(12)  
 C(16)-C(15)-C(14) 120.27(12)  
 C(15)-C(16)-C(17) 120.00(12)  
 C(16)-C(17)-C(18) 119.87(12)  
 C(13)-C(18)-C(17) 120.12(12)  
 C(24)-C(19)-C(20) 116.60(10)  
 C(24)-C(19)-B(1) 122.38(10)  
 C(20)-C(19)-B(1) 121.02(10)  
 C(21)-C(20)-C(19) 122.05(11)  
 C(20)-C(21)-C(22) 120.52(10)  
 C(23)-C(22)-C(21) 118.11(10)  
 C(23)-C(22)-P(1) 121.19(9)  
 C(21)-C(22)-P(1) 120.24(9)  
 C(24)-C(23)-C(22) 120.97(11)  
 C(23)-C(24)-C(19) 121.71(11)  
 C(26)-C(25)-C(30) 118.48(12)  
 C(26)-C(25)-P(1) 117.14(10)  
 C(30)-C(25)-P(1) 124.23(9)  
 C(25)-C(26)-C(27) 120.51(13)  
 C(28)-C(27)-C(26) 120.51(13)

C(27)-C(28)-C(29) 119.47(13)  
 C(30)-C(29)-C(28) 120.30(13)  
 C(29)-C(30)-C(25) 120.71(12)  
 C(32)-C(31)-C(36) 118.76(11)  
 C(32)-C(31)-P(1) 117.62(9)  
 C(36)-C(31)-P(1) 123.61(9)  
 C(33)-C(32)-C(31) 120.28(12)  
 C(34)-C(33)-C(32) 120.29(12)  
 C(33)-C(34)-C(35) 119.91(12)  
 C(36)-C(35)-C(34) 120.03(12)  
 C(35)-C(36)-C(31) 120.73(12)  
 C(58)-P(2)-C(61) 102.91(5)  
 C(58)-P(2)-C(67) 98.35(5)  
 C(61)-P(2)-C(67) 103.10(5)  
 C(37)-N(3)-C(43) 122.72(10)  
 C(37)-N(3)-B(2) 108.82(10)  
 C(43)-N(3)-B(2) 128.26(10)  
 C(38)-N(4)-C(49) 124.69(10)  
 C(38)-N(4)-B(2) 108.17(10)  
 C(49)-N(4)-B(2) 127.02(10)  
 N(3)-B(2)-N(4) 106.13(10)  
 N(3)-B(2)-C(55) 126.21(11)  
 N(4)-B(2)-C(55) 127.66(11)  
 C(42)-C(37)-N(3) 129.75(12)  
 C(42)-C(37)-C(38) 121.52(11)  
 N(3)-C(37)-C(38) 108.70(10)  
 C(39)-C(38)-C(37) 120.30(11)  
 C(39)-C(38)-N(4) 131.51(12)  
 C(37)-C(38)-N(4) 108.19(10)  
 C(38)-C(39)-C(40) 117.64(12)  
 C(41)-C(40)-C(39) 121.98(12)  
 C(40)-C(41)-C(42) 120.75(12)  
 C(37)-C(42)-C(41) 117.77(12)  
 C(44)-C(43)-C(48) 120.23(11)  
 C(44)-C(43)-N(3) 120.51(11)  
 C(48)-C(43)-N(3) 119.25(11)  
 C(43)-C(44)-C(45) 119.57(12)  
 C(46)-C(45)-C(44) 120.37(12)  
 C(45)-C(46)-C(47) 119.99(12)  
 C(46)-C(47)-C(48) 120.04(12)  
 C(43)-C(48)-C(47) 119.80(12)  
 C(50)-C(49)-C(54) 119.23(11)  
 C(50)-C(49)-N(4) 119.57(11)  
 C(54)-C(49)-N(4) 121.09(11)  
 C(51)-C(50)-C(49) 120.11(12)  
 C(52)-C(51)-C(50) 120.69(12)  
 C(53)-C(52)-C(51) 119.25(12)  
 C(52)-C(53)-C(54) 120.49(12)  
 C(53)-C(54)-C(49) 120.21(12)  
 C(56)-C(55)-C(60) 117.59(11)

C(56)-C(55)-B(2)	120.99(11)
C(60)-C(55)-B(2)	121.41(11)
C(57)-C(56)-C(55)	121.37(11)
C(58)-C(57)-C(56)	120.36(11)
C(57)-C(58)-C(59)	118.58(11)
C(57)-C(58)-P(2)	124.92(9)
C(59)-C(58)-P(2)	116.33(9)
C(60)-C(59)-C(58)	120.85(11)
C(59)-C(60)-C(55)	121.20(11)
C(62)-C(61)-C(66)	117.86(11)
C(62)-C(61)-P(2)	116.72(9)
C(66)-C(61)-P(2)	125.39(9)
C(63)-C(62)-C(61)	121.09(12)
C(64)-C(63)-C(62)	120.37(12)
C(63)-C(64)-C(65)	119.17(12)
C(64)-C(65)-C(66)	120.58(13)
C(65)-C(66)-C(61)	120.92(12)
C(68)-C(67)-C(72)	118.78(11)
C(68)-C(67)-P(2)	117.28(9)
C(72)-C(67)-P(2)	123.89(9)
C(69)-C(68)-C(67)	120.42(11)
C(70)-C(69)-C(68)	120.28(11)
C(69)-C(70)-C(71)	119.96(11)
C(72)-C(71)-C(70)	119.89(12)
C(71)-C(72)-C(67)	120.65(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku04.

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						
—						
—						
P(1)	21(1)	17(1)	20(1)	0(1)	-5(1)	
0(1)						
N(1)	20(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	-5(1)	
1(1)						
N(2)	21(1)	19(1)	20(1)	-3(1)	-6(1)	
1(1)						
B(1)	16(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	
0(1)						
C(1)	16(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	-4(1)	-
1(1)						
C(2)	16(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-5(1)	-
2(1)						
C(3)	22(1)	20(1)	30(1)	-2(1)	-6(1)	
0(1)						
C(4)	24(1)	22(1)	34(1)	5(1)	-8(1)	
0(1)						
C(5)	23(1)	31(1)	24(1)	5(1)	-6(1)	-
1(1)						
C(6)	21(1)	27(1)	21(1)	-1(1)	-4(1)	
0(1)						
C(7)	22(1)	21(1)	18(1)	-4(1)	-8(1)	
3(1)						
C(8)	25(1)	26(1)	21(1)	-4(1)	-6(1)	
2(1)						
C(9)	32(1)	34(1)	21(1)	-9(1)	-6(1)	
9(1)						
C(10)	41(1)	27(1)	28(1)	-12(1)	-15(1)	
10(1)						
C(11)	38(1)	23(1)	31(1)	-4(1)	-15(1)	-
2(1)						
C(12)	25(1)	25(1)	23(1)	-3(1)	-8(1)	-
1(1)						
C(13)	23(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-6(1)	
1(1)						

ANHANG



1(1)	C(14)	22(1)	21(1)	29(1)	-4(1)	-6(1)		1(1)	N(4)	21(1)	21(1)	22(1)	-4(1)	-3(1)	
1(1)	C(15)	33(1)	23(1)	33(1)	-7(1)	-16(1)		1(1)	B(2)	18(1)	24(1)	22(1)	-3(1)	-4(1)	
2(1)	C(16)	43(1)	21(1)	25(1)	-7(1)	-8(1)		1(1)	C(37)	18(1)	22(1)	26(1)	-7(1)	-3(1)	-
2(1)	C(17)	30(1)	23(1)	31(1)	-7(1)	2(1)		2(1)	C(38)	17(1)	23(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	-
0(1)	C(18)	22(1)	22(1)	32(1)	-7(1)	-5(1)		2(1)	C(39)	24(1)	22(1)	33(1)	-4(1)	-1(1)	-
1(1)	C(19)	19(1)	18(1)	20(1)	-4(1)	-6(1)	-	3(1)	C(40)	28(1)	23(1)	40(1)	-13(1)	0(1)	-
1(1)	C(20)	20(1)	20(1)	17(1)	-4(1)	-4(1)	-	3(1)	C(41)	26(1)	32(1)	31(1)	-15(1)	-1(1)	-
2(1)	C(21)	20(1)	17(1)	22(1)	-5(1)	-5(1)		2(1)	C(42)	22(1)	29(1)	25(1)	-8(1)	-2(1)	-
1(1)	C(22)	21(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	-7(1)	-	2(1)	C(43)	23(1)	22(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	
1(1)	C(23)	21(1)	26(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)		3(1)	C(44)	29(1)	27(1)	25(1)	-2(1)	-7(1)	-
4(1)	C(24)	19(1)	23(1)	22(1)	-5(1)	-5(1)		4(1)	C(45)	34(1)	32(1)	24(1)	-2(1)	-11(1)	
2(1)	C(25)	22(1)	23(1)	17(1)	-3(1)	-5(1)		5(1)	C(46)	39(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	-2(1)	
3(1)	C(26)	30(1)	23(1)	35(1)	-3(1)	-8(1)		4(1)	C(47)	35(1)	25(1)	25(1)	-6(1)	1(1)	-
13(1)	C(27)	34(1)	32(1)	51(1)	-6(1)	-12(1)		0(1)	C(48)	25(1)	27(1)	23(1)	-7(1)	-4(1)	
7(1)	C(28)	22(1)	44(1)	35(1)	-10(1)	-6(1)		3(1)	C(49)	22(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	-4(1)	-
4(1)	C(29)	25(1)	34(1)	26(1)	-7(1)	-3(1)	-	2(1)	C(50)	21(1)	23(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	-
1(1)	C(30)	25(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	-4(1)		6(1)	C(51)	28(1)	28(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-
1(1)	C(31)	18(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)		6(1)	C(52)	35(1)	25(1)	27(1)	4(1)	-8(1)	-
0(1)	C(32)	20(1)	25(1)	25(1)	2(1)	-4(1)		1(1)	C(53)	28(1)	21(1)	36(1)	2(1)	-9(1)	
2(1)	C(33)	23(1)	35(1)	20(1)	4(1)	-1(1)		0(1)	C(54)	24(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	-3(1)	
6(1)	C(34)	22(1)	36(1)	21(1)	-6(1)	-6(1)		1(1)	C(55)	22(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	
1(1)	C(35)	24(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	-6(1)		2(1)	C(56)	23(1)	26(1)	21(1)	-4(1)	-7(1)	
1(1)	C(36)	23(1)	24(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-	4(1)	C(57)	20(1)	24(1)	22(1)	-3(1)	-5(1)	
1(1)	P(2)	20(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	-3(1)	-	0(1)	C(58)	21(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	
2(1)	N(3)	22(1)	21(1)	21(1)	-5(1)	-4(1)		1(1)	C(59)	21(1)	26(1)	19(1)	-2(1)	-5(1)	-

3(1)	C(60)	19(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	
0(1)	C(61)	22(1)	19(1)	18(1)	-5(1)	-3(1)	
0(1)	C(62)	26(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	
5(1)	C(63)	30(1)	22(1)	30(1)	-3(1)	-8(1)	
2(1)	C(64)	22(1)	32(1)	31(1)	-9(1)	-5(1)	
8(1)	C(65)	25(1)	35(1)	48(1)	10(1)	-4(1)	-
2(1)	C(66)	27(1)	25(1)	46(1)	10(1)	-8(1)	-
1(1)	C(67)	18(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	-3(1)	
1(1)	C(68)	18(1)	24(1)	25(1)	-7(1)	-3(1)	
3(1)	C(69)	21(1)	34(1)	24(1)	-9(1)	-7(1)	
8(1)	C(70)	24(1)	32(1)	21(1)	-2(1)	-6(1)	
2(1)	C(71)	26(1)	22(1)	27(1)	-1(1)	-4(1)	
0(1)	C(72)	24(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	-6(1)	

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku04.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	2614	6579	2586	29
H(4)	2495	7021	1085	33
H(5)	2904	5975	62	32
H(6)	3444	4446	500	28
H(8)	5167	3494	904	28
H(9)	5646	2140	257	35
H(10)	4689	815	779	37
H(11)	3243	836	1948	35
H(12)	2751	2188	2595	28
H(14)	4765	5397	3995	29
H(15)	4583	6176	5242	34
H(16)	2870	6532	5997	35
H(17)	1325	6145	5488	35
H(18)	1502	5372	4236	30
H(20)	5150	2470	3100	23
H(21)	5703	1373	4174	23
H(23)	3343	2325	6004	26
H(24)	2845	3463	4941	25
H(26)	6518	-660	6061	35
H(27)	8399	-816	5950	46
H(28)	9448	477	5627	40
H(29)	8609	1934	5398	34
H(30)	6733	2100	5520	29
H(32)	4103	216	7827	28
H(33)	3818	856	9158	32
H(34)	4236	2376	9179	32
H(35)	4984	3253	7870	31
H(36)	5274	2622	6541	28
H(39)	2268	-1452	-1181	32
H(40)	2583	-1840	-2634	36
H(41)	2313	-773	-3824	35
H(42)	1698	742	-3609	30
H(44)	-156	1746	-3003	32
H(45)	-452	3102	-3927	36
H(46)	640	4347	-4008	34
H(47)	2040	4244	-3170	34
H(48)	2349	2888	-2249	30
H(50)	360	452	740	29
H(51)	673	-111	2163	33
H(52)	2234	-1015	2372	35

H(53)	3501	-1331	1144	34
H(54)	3221	-737	-282	30
H(56)	-495	2443	-813	28
H(57)	-1030	3540	153	27
H(59)	1803	3058	1103	26
H(60)	2299	1921	188	26
H(62)	-1287	5775	875	29
H(63)	-3132	6145	957	33
H(64)	-4401	5119	1731	34
H(65)	-3808	3704	2400	44
H(66)	-1968	3321	2306	40
H(68)	903	4608	2990	27
H(69)	1204	3758	4322	31
H(70)	686	2242	4663	31
H(71)	-128	1559	3664	30
H(72)	-390	2390	2317	27

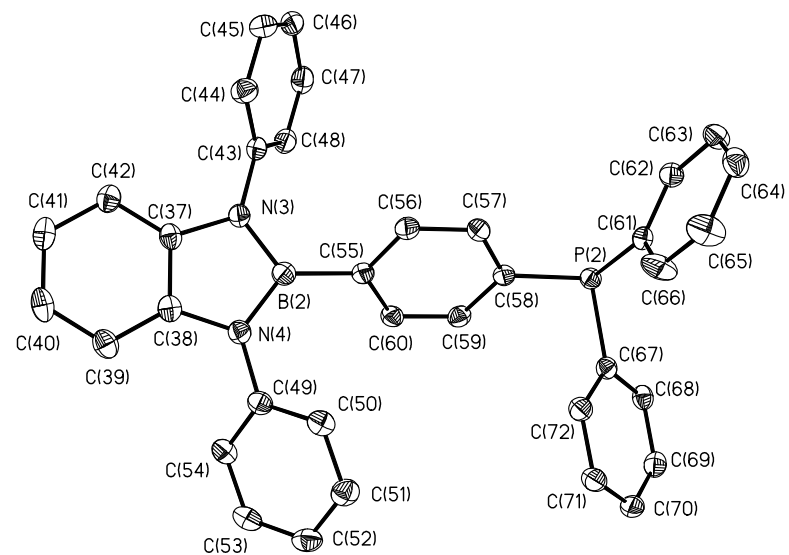
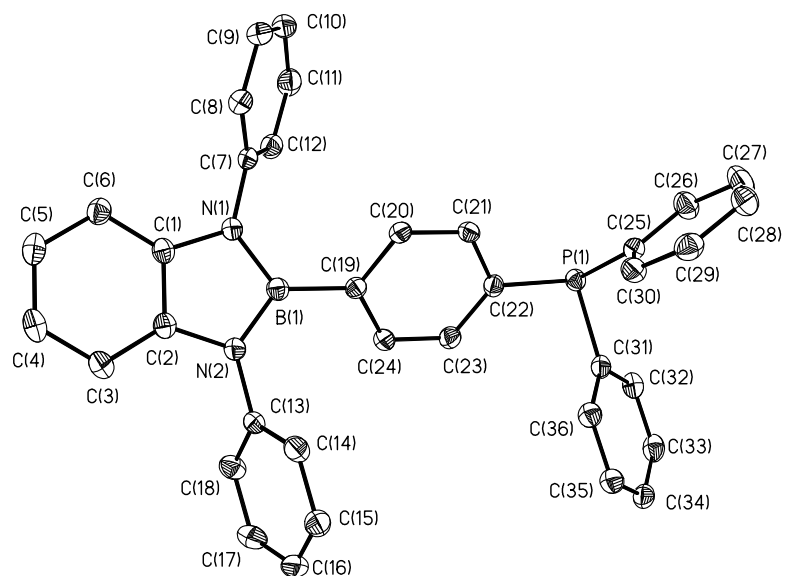


Table 1. Crystal data and structure refinement for hekul3.

Identification code	hekul3
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula H2 C12)	C41 H37 B N2 P S, Br, 3(C
Formula weight	966.25
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions deg.	a = 13.7653(3) Å    alpha = 90
105.6120(10) deg.	b = 20.8271(5) Å    beta =
deg.	c = 16.4257(4) Å    gamma = 90
Volume	4535.37(18) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.415 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.375 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1976
Crystal size, colour and habit colourless fragment	0.33 x 0.20 x 0.13 mm <sup>3</sup> ,
Theta range for data collection	2.46 to 30.00 deg.
Index ranges	-19<=h<=18, -29<=k<=28, -
23<=l<=23	
Reflections collected / unique 0.0329]	181329 / 13201 [R(int) =
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8383 and 0.6612

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13201 / 1 / 551
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)] [10901]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0835
R indices (all data)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0921
Largest diff. peak and hole remarks	1.558 and -2.083 e.Å <sup>-3</sup>
positions (56:44).	Disorder of one CH2Cl2 on two
positions (57:33:10)	Disorder of one Cl on three

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hekl3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1588(1)	4717(1)	2461(1)	18(1)
P(1)	1856(1)	3376(1)	3152(1)	15(1)
N(1)	413(1)	6082(1)	1242(1)	19(1)
N(2)	1555(1)	5857(1)	486(1)	18(1)
B(1)	1062(1)	5594(1)	1073(1)	18(1)
C(1)	508(1)	6622(1)	767(1)	18(1)
C(2)	1207(1)	6483(1)	300(1)	18(1)
C(3)	1454(1)	6938(1)	-230(1)	21(1)
C(4)	981(1)	7537(1)	-291(1)	25(1)
C(5)	283(1)	7671(1)	158(1)	25(1)
C(6)	35(1)	7219(1)	696(1)	22(1)
C(7)	-220(1)	6069(1)	1829(1)	24(1)
C(8)	309(2)	6347(1)	2694(1)	37(1)
C(9)	2317(1)	5568(1)	134(1)	24(1)
C(10)	1885(2)	5335(1)	-766(1)	37(1)
C(11)	1164(1)	4892(1)	1406(1)	18(1)
C(12)	918(1)	4335(1)	940(1)	18(1)
C(13)	1062(1)	3771(1)	1432(1)	17(1)
C(14)	1433(1)	3903(1)	2285(1)	16(1)
C(15)	2268(1)	3857(1)	4082(1)	18(1)
C(16)	3253(1)	4093(1)	4325(1)	21(1)
C(17)	3534(2)	4507(1)	5013(1)	26(1)
C(18)	2842(2)	4685(1)	5447(1)	36(1)
C(19)	1871(2)	4449(1)	5206(2)	42(1)
C(20)	1575(2)	4034(1)	4524(1)	31(1)
C(21)	849(1)	2864(1)	3250(1)	18(1)
C(22)	962(1)	2525(1)	4006(1)	25(1)
C(23)	212(2)	2104(1)	4083(1)	29(1)
C(24)	-634(2)	2015(1)	3414(1)	31(1)
C(25)	-740(2)	2344(1)	2665(1)	32(1)
C(26)	-4(1)	2775(1)	2580(1)	25(1)
C(27)	2892(1)	2878(1)	3023(1)	18(1)
C(28)	2668(1)	2561(1)	2164(1)	16(1)
C(29)	2203(1)	1950(1)	2029(1)	17(1)
C(30)	1980(1)	1574(1)	2687(1)	20(1)
C(31)	1531(1)	987(1)	2523(1)	24(1)

C(32)	1262(1)	725(1)	1693(1)	25(1)
C(33)	1475(1)	1060(1)	1051(1)	22(1)
C(34)	1955(1)	1676(1)	1196(1)	18(1)
C(35)	2167(1)	2013(1)	533(1)	20(1)
C(36)	2631(1)	2612(1)	659(1)	19(1)
C(37)	2812(2)	2968(1)	-32(1)	26(1)
C(38)	3244(2)	3558(1)	87(1)	29(1)
C(39)	3556(1)	3824(1)	910(1)	25(1)
C(40)	3398(1)	3506(1)	1586(1)	21(1)
C(41)	2909(1)	2892(1)	1490(1)	18(1)
Br(1)	5519(1)	3968(1)	3483(1)	31(1)
Cl(1)	5310(1)	5314(1)	1082(1)	44(1)
Cl(2)	7169(1)	5623(1)	2376(1)	54(1)
C(42)	5917(3)	5338(1)	2174(2)	59(1)
Cl(3A)	9056(2)	3791(1)	4897(2)	55(1)
Cl(4A)	8735(3)	4248(1)	3177(1)	52(1)
C(43A)	8354(4)	3700(3)	3830(4)	43(1)
Cl(3B)	8820(3)	3707(2)	4475(4)	79(2)
Cl(4B)	9166(2)	4434(2)	3086(1)	53(1)
C(43B)	8331(5)	3926(4)	3420(6)	53(2)
Cl(5)	6367(1)	3582(1)	1322(1)	55(1)
Cl(6A)	6687(1)	2393(1)	2432(1)	48(1)
Cl(6B)	6503(1)	2270(1)	1349(2)	44(1)
Cl(6C)	6617(7)	2329(4)	1920(9)	62(3)
C(44)	5817(2)	2965(1)	1780(2)	53(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hekul3.

S(1)-C(11)	1.7118(17)	C(35)-C(36)	1.392(2)
S(1)-C(14)	1.7235(16)	C(36)-C(37)	1.432(2)
P(1)-C(14)	1.7671(16)	C(36)-C(41)	1.438(2)
P(1)-C(15)	1.7875(16)	C(37)-C(38)	1.355(3)
P(1)-C(21)	1.7902(17)	C(38)-C(39)	1.417(3)
P(1)-C(27)	1.8205(17)	C(39)-C(40)	1.360(3)
N(1)-C(1)	1.396(2)	C(40)-C(41)	1.434(2)
N(1)-B(1)	1.429(2)	Cl(1)-C(42)	1.764(3)
N(1)-C(7)	1.462(2)	Cl(2)-C(42)	1.768(3)
N(2)-C(2)	1.395(2)	Cl(3A)-C(43A)	1.768(6)
N(2)-B(1)	1.429(2)	Cl(4A)-C(43A)	1.741(7)
N(2)-C(9)	1.458(2)	Cl(3B)-C(43B)	1.742(11)
B(1)-C(11)	1.554(2)	Cl(4B)-C(43B)	1.755(10)
C(1)-C(6)	1.394(2)	Cl(5)-C(44)	1.761(3)
C(1)-C(2)	1.412(2)	Cl(6A)-C(44)	1.819(3)
C(2)-C(3)	1.389(2)	Cl(6B)-C(44)	1.961(3)
C(3)-C(4)	1.398(3)	Cl(6C)-C(44)	1.696(9)
C(4)-C(5)	1.389(3)		
C(5)-C(6)	1.394(3)	C(11)-S(1)-C(14)	92.72(8)
C(7)-C(8)	1.525(3)	C(14)-P(1)-C(15)	107.54(8)
C(9)-C(10)	1.516(3)	C(14)-P(1)-C(21)	110.32(8)
C(11)-C(12)	1.382(2)	C(15)-P(1)-C(21)	109.41(8)
C(12)-C(13)	1.409(2)	C(14)-P(1)-C(27)	110.97(8)
C(13)-C(14)	1.383(2)	C(15)-P(1)-C(27)	109.88(8)
C(15)-C(20)	1.394(2)	C(21)-P(1)-C(27)	108.71(8)
C(15)-C(16)	1.396(2)	C(1)-N(1)-B(1)	107.81(14)
C(16)-C(17)	1.390(2)	C(1)-N(1)-C(7)	123.06(14)
C(17)-C(18)	1.385(3)	B(1)-N(1)-C(7)	129.06(15)
C(18)-C(19)	1.379(3)	C(2)-N(2)-B(1)	107.96(14)
C(19)-C(20)	1.388(3)	C(2)-N(2)-C(9)	122.68(14)
C(21)-C(26)	1.389(2)	B(1)-N(2)-C(9)	129.33(15)
C(21)-C(22)	1.400(2)	N(1)-B(1)-N(2)	107.16(15)
C(22)-C(23)	1.386(3)	N(1)-B(1)-C(11)	127.04(16)
C(23)-C(24)	1.381(3)	N(2)-B(1)-C(11)	125.67(16)
C(24)-C(25)	1.381(3)	C(6)-C(1)-N(1)	130.83(16)
C(25)-C(26)	1.389(3)	C(6)-C(1)-C(2)	120.57(16)
C(27)-C(28)	1.514(2)	N(1)-C(1)-C(2)	108.60(14)
C(28)-C(29)	1.414(2)	C(3)-C(2)-N(2)	130.36(16)
C(28)-C(41)	1.416(2)	C(3)-C(2)-C(1)	121.16(16)
C(29)-C(30)	1.434(2)	N(2)-C(2)-C(1)	108.47(14)
C(29)-C(34)	1.437(2)	C(2)-C(3)-C(4)	117.73(17)
C(30)-C(31)	1.364(2)	C(5)-C(4)-C(3)	121.20(17)
C(31)-C(32)	1.421(3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.45(16)
C(32)-C(33)	1.360(3)	C(5)-C(6)-C(1)	117.88(17)
C(33)-C(34)	1.433(2)	N(1)-C(7)-C(8)	112.80(15)
C(34)-C(35)	1.391(2)	N(2)-C(9)-C(10)	112.53(16)
		C(12)-C(11)-B(1)	127.56(15)
		C(12)-C(11)-S(1)	110.33(12)
		B(1)-C(11)-S(1)	122.08(12)
		C(11)-C(12)-C(13)	113.96(15)

C(14)-C(13)-C(12)	111.89(14)
C(13)-C(14)-S(1)	111.08(12)
C(13)-C(14)-P(1)	130.19(13)
S(1)-C(14)-P(1)	118.44(9)
C(20)-C(15)-C(16)	120.46(16)
C(20)-C(15)-P(1)	119.21(13)
C(16)-C(15)-P(1)	120.15(13)
C(17)-C(16)-C(15)	119.13(17)
C(18)-C(17)-C(16)	120.34(18)
C(19)-C(18)-C(17)	120.35(18)
C(18)-C(19)-C(20)	120.3(2)
C(19)-C(20)-C(15)	119.43(19)
C(26)-C(21)-C(22)	120.22(16)
C(26)-C(21)-P(1)	121.22(13)
C(22)-C(21)-P(1)	118.47(13)
C(23)-C(22)-C(21)	119.54(17)
C(24)-C(23)-C(22)	120.02(18)
C(25)-C(24)-C(23)	120.49(18)
C(24)-C(25)-C(26)	120.32(18)
C(21)-C(26)-C(25)	119.39(17)
C(28)-C(27)-P(1)	112.85(11)
C(29)-C(28)-C(41)	120.46(14)
C(29)-C(28)-C(27)	120.58(14)
C(41)-C(28)-C(27)	118.94(14)
C(28)-C(29)-C(30)	123.61(15)
C(28)-C(29)-C(34)	119.22(15)
C(30)-C(29)-C(34)	117.15(15)
C(31)-C(30)-C(29)	121.22(16)
C(30)-C(31)-C(32)	121.40(17)
C(33)-C(32)-C(31)	119.45(16)
C(32)-C(33)-C(34)	121.08(16)
C(35)-C(34)-C(33)	120.45(15)
C(35)-C(34)-C(29)	119.88(15)
C(33)-C(34)-C(29)	119.66(15)
C(34)-C(35)-C(36)	121.42(15)
C(35)-C(36)-C(37)	121.10(16)
C(35)-C(36)-C(41)	119.87(15)
C(37)-C(36)-C(41)	119.00(16)
C(38)-C(37)-C(36)	121.17(17)
C(37)-C(38)-C(39)	120.01(17)
C(40)-C(39)-C(38)	121.02(17)
C(39)-C(40)-C(41)	121.19(17)
C(28)-C(41)-C(40)	123.38(15)
C(28)-C(41)-C(36)	119.09(15)
C(40)-C(41)-C(36)	117.51(15)
Cl(1)-C(42)-Cl(2)	111.79(14)
Cl(4A)-C(43A)-Cl(3A)	111.5(3)
Cl(4B)-C(43B)-Cl(3B)	111.0(4)
Cl(6C)-C(44)-Cl(5)	106.8(4)
Cl(6C)-C(44)-Cl(6A)	27.0(5)

Cl(5)-C(44)-Cl(6A)	116.05(14)
Cl(6C)-C(44)-Cl(6B)	27.9(5)
Cl(5)-C(44)-Cl(6B)	94.54(15)
Cl(6A)-C(44)-Cl(6B)	54.91(11)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hekul3.

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	
S(1)	23(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	-
P(1)	16(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	-
N(1)	19(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	-
N(2)	20(1)	15(1)	18(1)	0(1)	4(1)	-
B(1)	19(1)	17(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-
C(1)	16(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-
C(2)	18(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-
C(3)	25(1)	20(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-
C(4)	30(1)	18(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	-
C(5)	24(1)	16(1)	28(1)	0(1)	-6(1)	-
C(6)	18(1)	18(1)	28(1)	-4(1)	1(1)	-
C(7)	22(1)	25(1)	27(1)	-5(1)	11(1)	-
C(8)	39(1)	44(1)	33(1)	-17(1)	20(1)	-
C(9)	23(1)	20(1)	30(1)	-2(1)	11(1)	-
C(10)	43(1)	39(1)	34(1)	-16(1)	21(1)	-
C(11)	18(1)	18(1)	17(1)	1(1)	3(1)	-
C(12)	17(1)	18(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-

C(13)	16(1)	15(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-
C(14)	16(1)	15(1)	17(1)	0(1)	3(1)	-
C(15)	21(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	-
C(16)	22(1)	17(1)	21(1)	0(1)	2(1)	-
C(17)	30(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-
C(18)	50(1)	33(1)	22(1)	-11(1)	8(1)	-
C(19)	47(1)	50(1)	36(1)	-23(1)	22(1)	-
C(20)	28(1)	38(1)	30(1)	-14(1)	12(1)	-
C(21)	19(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	-
C(22)	24(1)	26(1)	24(1)	4(1)	6(1)	-
C(23)	35(1)	25(1)	31(1)	7(1)	15(1)	-
C(24)	33(1)	27(1)	36(1)	-4(1)	17(1)	-
C(25)	28(1)	40(1)	28(1)	-5(1)	6(1)	-
C(26)	24(1)	28(1)	21(1)	0(1)	4(1)	-
C(27)	17(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-
C(28)	14(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-
C(29)	14(1)	17(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-
C(30)	22(1)	20(1)	17(1)	2(1)	3(1)	-
C(31)	26(1)	20(1)	24(1)	5(1)	5(1)	-
C(32)	25(1)	16(1)	29(1)	1(1)	3(1)	-
C(33)	23(1)	18(1)	22(1)	-4(1)	1(1)	-
C(34)	17(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-
C(35)	20(1)	22(1)	17(1)	-3(1)	4(1)	-
C(36)	19(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	7(1)	-
C(37)	30(1)	30(1)	21(1)	0(1)	12(1)	-



0(1)	C(38)	33(1)	29(1)	30(1)	5(1)	18(1)	
2(1)	C(39)	22(1)	23(1)	35(1)	0(1)	14(1)	-
0(1)	C(40)	16(1)	21(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	
2(1)	C(41)	13(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	
12(1)	Br(1)	24(1)	46(1)	22(1)	6(1)	2(1)	-
13(1)	Cl(1)	57(1)	30(1)	48(1)	-1(1)	20(1)	-
34(1)	Cl(2)	50(1)	79(1)	32(1)	7(1)	9(1)	
16(2)	C(42)	95(2)	46(2)	42(1)	6(1)	31(2)	-
12(1)	Cl(3A)	36(1)	87(1)	44(1)	9(1)	15(1)	-
13(1)	Cl(4A)	61(2)	48(1)	43(1)	9(1)	7(1)	
4(2)	C(43A)	31(2)	41(3)	52(3)	-4(2)	4(2)	
9(1)	Cl(3B)	47(2)	90(2)	110(4)	54(2)	42(2)	
18(1)	Cl(4B)	35(1)	74(1)	54(1)	27(1)	17(1)	
3(3)	C(43B)	34(3)	52(5)	74(5)	1(4)	18(4)	
17(1)	Cl(5)	60(1)	65(1)	50(1)	-8(1)	32(1)	-
8(1)	Cl(6A)	29(1)	44(1)	69(1)	14(1)	7(1)	
7(1)	Cl(6B)	31(1)	37(1)	64(2)	8(1)	17(1)	
2(1)	C(44)	28(1)	32(1)	96(2)	5(1)	11(1)	

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for heku13.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1927	6845	-541	26
H(4)	1140	7857	-646	30
H(5)	-33	8081	98	30
H(6)	-440	7315	1004	27
H(7A)	-417	5620	1900	29
H(7B)	-843	6318	1583	29
H(8A)	941	6114	2931	55
H(8B)	-130	6303	3071	55
H(8C)	457	6802	2634	55
H(9A)	2631	5202	493	28
H(9B)	2852	5888	144	28
H(10A)	1380	5002	-775	55
H(10B)	2428	5158	-980	55
H(10C)	1568	5696	-1123	55
H(12)	674	4332	341	21
H(13)	920	3351	1205	20
H(16)	3726	3973	4025	25
H(17)	4204	4668	5186	31
H(18)	3038	4972	5912	43
H(19)	1402	4572	5510	51
H(20)	906	3871	4358	38
H(22)	1548	2582	4462	30
H(23)	279	1876	4597	35
H(24)	-1146	1726	3470	37
H(25)	-1319	2274	2206	39
H(26)	-84	3008	2069	30
H(27A)	3503	3148	3105	21
H(27B)	3036	2542	3466	21
H(30)	2148	1737	3248	24
H(31)	1394	748	2972	28
H(32)	937	320	1588	29
H(33)	1302	883	498	27
H(35)	1991	1831	-17	24
H(37)	2625	2788	-583	31
H(38)	3337	3793	-382	34
H(39)	3881	4230	991	30
H(40)	3615	3694	2132	25
H(42A)	5924	4901	2414	70
H(42B)	5533	5621	2459	70
H(43A)	8442	3258	3640	51

H(43B)	7628	3765	3785	51
H(43C)	8206	3536	3063	63
H(43D)	7678	4149	3351	63
H(44A)	5342	2725	1321	63
H(44B)	5417	3164	2131	63
H(44C)	5074	2947	1556	63
H(44D)	6008	2985	2405	63
H(44E)	5724	3106	2330	63
H(44F)	5151	2846	1404	63

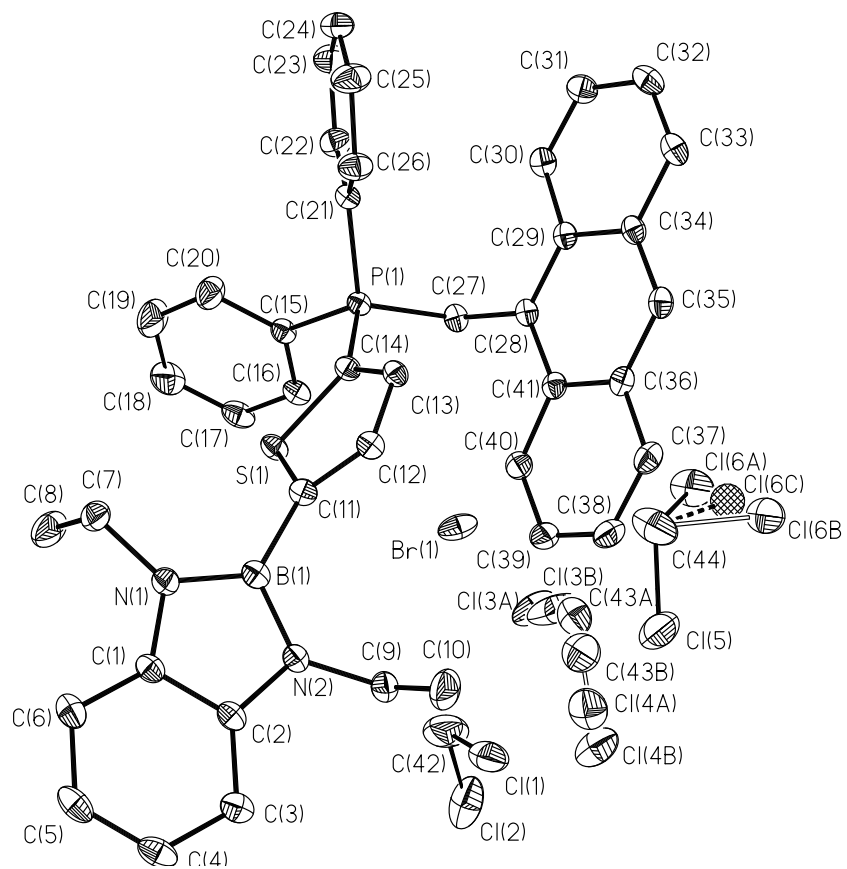


Table 1. Crystal data and structure refinement for hekul4.

		Data / restraints / parameters	11995 / 0 / 518
Identification code	hekul4	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Measurement device	Nonius KappaCCD	Final R indices [I>2sigma(I)] [9488]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1126
Empirical formula	C38 H38 B Br Cl9 N2 P	R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1247
Formula weight	963.44	Largest diff. peak and hole	0.538 and -1.171 e.A <sup>-3</sup>
Temperature	100(2) K	remarks	Disorder of Cl(2) and Cl(3) on
Wavelength	0.71073 A	two	positions (50:50).
Crystal system, space group	Triclinic P -1	Cl(6) on	Disorder of Cl(4), Cl(5) and
Unit cell dimensions	a = 12.1845(4) A    alpha =		two positions (74:26).
105.557(2) deg.	b = 14.5197(4) A    beta =		
112.6777(18) deg.	c = 14.6662(4) A    gamma =		
101.8470(19) deg.			
Volume	2162.81(11) A <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	2, 1.479 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	1.574 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	976		
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.28 x 0.18 mm <sup>3</sup> ,		
Colourless fragment			
Theta range for data collection	4.31 to 30.00 deg.		
Index ranges	-17<=h<=17, -20<=k<=19, -		
20<=l<=19			
Reflections collected / unique	51670 / 11995 [R(int) = 0.055]		
Completeness to theta = 30.00	95.0%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.7648 and 0.6496		
Refinement method	Full-matrix least-squares on		
F <sup>2</sup>			

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku14. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7795(1)	1490(1)	1651(1)	29(1)
P(1)	3971(1)	1588(1)	1215(1)	23(1)
N(1)	5959(2)	-1277(2)	4443(2)	26(1)
N(2)	3822(2)	-2167(2)	3435(2)	26(1)
B(1)	4815(2)	-1300(2)	3622(2)	25(1)
C(1)	5667(2)	-2110(2)	4720(2)	28(1)
C(2)	4356(2)	-2640(2)	4116(2)	27(1)
C(3)	3786(3)	-3494(2)	4254(2)	32(1)
C(4)	4571(3)	-3813(2)	4990(2)	38(1)
C(5)	5869(3)	-3306(2)	5555(2)	39(1)
C(6)	6442(3)	-2445(2)	5434(2)	35(1)
C(7)	7258(2)	-581(2)	4916(2)	31(1)
C(8)	7755(2)	151(2)	6071(2)	38(1)
C(9)	2474(2)	-2578(2)	2679(2)	29(1)
C(10)	2112(3)	-3559(2)	1736(2)	36(1)
C(11)	4672(2)	-538(2)	3043(2)	25(1)
C(12)	5155(2)	517(2)	3608(2)	27(1)
C(13)	4983(2)	1183(2)	3076(2)	26(1)
C(14)	4332(2)	800(2)	1965(2)	24(1)
C(15)	3847(2)	-256(2)	1380(2)	26(1)
C(16)	4013(2)	-910(2)	1919(2)	26(1)
C(17)	4864(2)	2911(2)	2043(2)	25(1)
C(18)	6188(2)	3234(2)	2627(2)	29(1)
C(19)	6871(2)	4260(2)	3256(2)	34(1)
C(20)	6245(2)	4964(2)	3299(2)	34(1)
C(21)	4938(3)	4641(2)	2707(2)	33(1)
C(22)	4242(2)	3616(2)	2083(2)	28(1)
C(23)	4386(2)	1177(2)	150(2)	26(1)
C(24)	4270(2)	1752(2)	-583(2)	26(1)
C(25)	5171(2)	2701(2)	-249(2)	32(1)
C(26)	5097(3)	3183(2)	-963(2)	39(1)
C(27)	4132(3)	2728(2)	-2008(2)	42(1)
C(28)	3225(3)	1787(2)	-2342(2)	38(1)
C(29)	3298(2)	1299(2)	-1633(2)	30(1)
C(30)	2317(2)	1413(2)	756(2)	25(1)
C(31)	1563(2)	1460(2)	-209(2)	33(1)

C(32)	313(2)	1400(2)	-470(2)	38(1)
C(33)	-164(2)	1303(2)	227(2)	35(1)
C(34)	582(2)	1247(2)	1183(2)	33(1)
C(35)	1826(2)	1302(2)	1455(2)	30(1)
C(36)	9291(3)	2066(2)	4373(2)	39(1)
Cl(1)	8353(1)	2416(1)	4964(1)	54(1)
Cl(2A)	9714(8)	1134(10)	4720(10)	62(2)
Cl(3A)	10591(6)	3076(6)	4697(6)	70(1)
Cl(2B)	9645(7)	919(10)	4511(13)	63(2)
Cl(3B)	10749(12)	3094(6)	4985(18)	92(3)
C(37)	10017(3)	3869(2)	2241(2)	40(1)
Cl(4A)	10072(4)	4918(4)	3228(4)	71(2)
Cl(5A)	11566(3)	3894(3)	2481(3)	45(1)
Cl(6A)	9229(2)	3866(2)	925(3)	47(1)
Cl(4B)	10089(6)	4969(5)	3160(6)	29(2)
Cl(5B)	11543(12)	3823(11)	2780(30)	77(5)
Cl(6B)	9420(30)	3940(14)	1100(20)	110(5)
C(38)	7851(2)	6380(2)	1157(2)	34(1)
Cl(7)	7190(1)	5419(1)	1505(1)	47(1)
Cl(8)	9266(1)	7272(1)	2266(1)	46(1)
Cl(9)	8123(1)	5860(1)	68(1)	44(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heku14.

P(1)-C(14)	1.794(2)
P(1)-C(17)	1.795(2)
P(1)-C(30)	1.797(2)
P(1)-C(23)	1.813(2)
N(1)-C(1)	1.397(3)
N(1)-B(1)	1.434(3)
N(1)-C(7)	1.459(3)
N(2)-C(2)	1.394(3)
N(2)-B(1)	1.434(3)
N(2)-C(9)	1.457(3)
B(1)-C(11)	1.564(4)
C(1)-C(6)	1.388(4)
C(1)-C(2)	1.402(3)
C(2)-C(3)	1.397(3)
C(3)-C(4)	1.397(4)
C(4)-C(5)	1.383(4)
C(5)-C(6)	1.393(4)
C(7)-C(8)	1.531(3)
C(9)-C(10)	1.534(3)
C(11)-C(12)	1.397(3)
C(11)-C(16)	1.407(3)
C(12)-C(13)	1.396(3)
C(13)-C(14)	1.389(3)

C(14)-C(15)	1.403(3)
C(15)-C(16)	1.388(3)
C(17)-C(22)	1.395(3)
C(17)-C(18)	1.402(3)
C(18)-C(19)	1.388(3)
C(19)-C(20)	1.397(4)
C(20)-C(21)	1.385(4)
C(21)-C(22)	1.387(3)
C(23)-C(24)	1.512(3)
C(24)-C(29)	1.392(3)
C(24)-C(25)	1.395(3)
C(25)-C(26)	1.394(4)
C(26)-C(27)	1.384(4)
C(27)-C(28)	1.389(4)
C(28)-C(29)	1.394(4)
C(30)-C(31)	1.387(4)
C(30)-C(35)	1.399(3)
C(31)-C(32)	1.398(3)
C(32)-C(33)	1.379(4)
C(33)-C(34)	1.381(4)
C(34)-C(35)	1.389(3)
C(36)-Cl(2A)	1.676(10)
C(36)-Cl(3A)	1.726(7)
C(36)-Cl(1)	1.755(3)
C(36)-Cl(3B)	1.776(8)
C(36)-Cl(2B)	1.846(11)
C(37)-Cl(6B)	1.58(3)
C(37)-Cl(5B)	1.742(13)
C(37)-Cl(4B)	1.754(6)
C(37)-Cl(4A)	1.767(5)
C(37)-Cl(5A)	1.772(4)
C(37)-Cl(6A)	1.791(4)
C(38)-Cl(8)	1.757(3)
C(38)-Cl(7)	1.758(3)
C(38)-Cl(9)	1.760(3)
C(14)-P(1)-C(17)	111.19(11)
C(14)-P(1)-C(30)	107.12(11)
C(17)-P(1)-C(30)	107.89(10)
C(14)-P(1)-C(23)	105.97(10)
C(17)-P(1)-C(23)	110.55(11)
C(30)-P(1)-C(23)	114.10(11)
C(1)-N(1)-B(1)	108.4(2)
C(1)-N(1)-C(7)	121.8(2)
B(1)-N(1)-C(7)	129.7(2)
C(2)-N(2)-B(1)	108.12(19)
C(2)-N(2)-C(9)	121.2(2)
B(1)-N(2)-C(9)	130.6(2)
N(1)-B(1)-N(2)	106.2(2)
N(1)-B(1)-C(11)	127.2(2)

N(2)-B(1)-C(11)	126.7(2)
C(6)-C(1)-N(1)	130.7(2)
C(6)-C(1)-C(2)	121.1(2)
N(1)-C(1)-C(2)	108.2(2)
N(2)-C(2)-C(3)	130.1(2)
N(2)-C(2)-C(1)	109.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	120.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(3)
C(1)-C(6)-C(5)	117.7(3)
N(1)-C(7)-C(8)	113.3(2)
N(2)-C(9)-C(10)	112.76(19)
C(12)-C(11)-C(16)	118.0(2)
C(12)-C(11)-B(1)	122.1(2)
C(16)-C(11)-B(1)	119.9(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.0(2)
C(13)-C(14)-C(15)	119.9(2)
C(13)-C(14)-P(1)	123.20(17)
C(15)-C(14)-P(1)	116.79(18)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(2)
C(15)-C(16)-C(11)	121.4(2)
C(22)-C(17)-C(18)	120.4(2)
C(22)-C(17)-P(1)	119.98(17)
C(18)-C(17)-P(1)	119.65(17)
C(19)-C(18)-C(17)	119.2(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.3(2)
C(21)-C(20)-C(19)	120.1(2)
C(20)-C(21)-C(22)	120.2(2)
C(21)-C(22)-C(17)	119.8(2)
C(24)-C(23)-P(1)	118.50(16)
C(29)-C(24)-C(25)	119.2(2)
C(29)-C(24)-C(23)	119.5(2)
C(25)-C(24)-C(23)	121.1(2)
C(26)-C(25)-C(24)	120.1(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.5(3)
C(26)-C(27)-C(28)	119.6(3)
C(27)-C(28)-C(29)	120.1(3)
C(24)-C(29)-C(28)	120.4(3)
C(31)-C(30)-C(35)	120.2(2)
C(31)-C(30)-P(1)	122.68(18)
C(35)-C(30)-P(1)	116.98(18)
C(30)-C(31)-C(32)	119.3(2)
C(33)-C(32)-C(31)	120.4(3)
C(32)-C(33)-C(34)	120.4(2)
C(33)-C(34)-C(35)	120.0(2)
C(34)-C(35)-C(30)	119.8(2)
Cl(2A)-C(36)-Cl(3A)	111.8(4)
Cl(2A)-C(36)-Cl(1)	108.0(4)

Cl(3A)-C(36)-Cl(1)	113.3(3)
Cl(2A)-C(36)-Cl(3B)	103.9(6)
Cl(3A)-C(36)-Cl(3B)	12.4(8)
Cl(1)-C(36)-Cl(3B)	108.6(4)
Cl(2A)-C(36)-Cl(2B)	9.7(6)
Cl(3A)-C(36)-Cl(2B)	114.5(4)
Cl(1)-C(36)-Cl(2B)	113.6(4)
Cl(3B)-C(36)-Cl(2B)	108.3(5)
Cl(6B)-C(37)-Cl(5B)	119.7(11)
Cl(6B)-C(37)-Cl(4B)	106.7(7)
Cl(5B)-C(37)-Cl(4B)	105.0(7)
Cl(6B)-C(37)-Cl(4A)	110.7(6)
Cl(5B)-C(37)-Cl(4A)	104.4(7)
Cl(4B)-C(37)-Cl(4A)	4.7(5)
Cl(6B)-C(37)-Cl(5A)	103.9(7)
Cl(5B)-C(37)-Cl(5A)	16.0(13)
Cl(4B)-C(37)-Cl(5A)	110.3(3)
Cl(4A)-C(37)-Cl(5A)	111.0(2)
Cl(6B)-C(37)-Cl(6A)	4.6(9)
Cl(5B)-C(37)-Cl(6A)	122.7(14)
Cl(4B)-C(37)-Cl(6A)	108.3(3)
Cl(4A)-C(37)-Cl(6A)	112.1(3)
Cl(5A)-C(37)-Cl(6A)	107.0(2)
Cl(8)-C(38)-Cl(7)	110.07(15)
Cl(8)-C(38)-Cl(9)	110.58(14)
Cl(7)-C(38)-Cl(9)	111.12(14)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hekul4.

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)	24(1)	29(1)	30(1)	5(1)	14(1)
8(1)					
P(1)	20(1)	22(1)	26(1)	7(1)	12(1)
8(1)					
N(1)	25(1)	27(1)	27(1)	7(1)	13(1)
11(1)					
N(2)	25(1)	25(1)	29(1)	8(1)	14(1)
10(1)					
B(1)	27(1)	24(1)	26(1)	7(1)	14(1)
12(1)					
C(1)	33(1)	27(1)	26(1)	7(1)	15(1)
16(1)					
C(2)	33(1)	25(1)	27(1)	8(1)	16(1)
14(1)					
C(3)	43(1)	24(1)	33(1)	9(1)	22(1)
13(1)					
C(4)	63(2)	28(1)	39(1)	17(1)	32(1)
25(1)					
C(5)	57(2)	39(1)	35(1)	18(1)	25(1)
31(1)					
C(6)	41(1)	39(1)	29(1)	11(1)	17(1)
24(1)					
C(7)	23(1)	36(1)	29(1)	7(1)	11(1)
11(1)					
C(8)	31(1)	39(1)	31(1)	2(1)	12(1)
9(1)					
C(9)	25(1)	30(1)	33(1)	8(1)	14(1)
11(1)					
C(10)	34(1)	31(1)	32(1)	4(1)	13(1)
7(1)					
C(11)	23(1)	25(1)	31(1)	10(1)	14(1)
11(1)					
C(12)	26(1)	28(1)	26(1)	6(1)	13(1)
11(1)					

10(1)	C(13)	27(1)	23(1)	28(1)	6(1)	14(1)
11(1)	C(14)	24(1)	23(1)	29(1)	11(1)	14(1)
10(1)	C(15)	25(1)	26(1)	27(1)	6(1)	13(1)
9(1)	C(16)	27(1)	22(1)	28(1)	6(1)	15(1)
9(1)	C(17)	24(1)	23(1)	28(1)	8(1)	14(1)
10(1)	C(18)	26(1)	26(1)	34(1)	7(1)	16(1)
5(1)	C(19)	27(1)	30(1)	37(1)	4(1)	14(1)
6(1)	C(20)	37(1)	23(1)	36(1)	5(1)	19(1)
14(1)	C(21)	39(1)	24(1)	39(1)	10(1)	22(1)
12(1)	C(22)	27(1)	27(1)	32(1)	11(1)	16(1)
10(1)	C(23)	25(1)	26(1)	28(1)	7(1)	15(1)
14(1)	C(24)	28(1)	27(1)	31(1)	10(1)	19(1)
12(1)	C(25)	33(1)	29(1)	40(1)	11(1)	23(1)
18(1)	C(26)	49(2)	34(1)	50(2)	19(1)	36(1)
31(1)	C(27)	61(2)	46(2)	46(2)	26(1)	38(2)
29(1)	C(28)	51(2)	45(2)	33(1)	16(1)	25(1)
17(1)	C(29)	35(1)	33(1)	31(1)	12(1)	20(1)
9(1)	C(30)	21(1)	22(1)	33(1)	9(1)	14(1)
12(1)	C(31)	25(1)	39(1)	39(1)	18(1)	17(1)
14(1)	C(32)	24(1)	47(2)	45(2)	21(1)	14(1)
11(1)	C(33)	22(1)	31(1)	50(2)	10(1)	17(1)
12(1)	C(34)	29(1)	33(1)	42(1)	10(1)	22(1)
12(1)	C(35)	28(1)	33(1)	33(1)	10(1)	17(1)
8(1)	C(36)	30(1)	44(2)	39(1)	13(1)	16(1)
20(1)	Cl(1)	40(1)	71(1)	45(1)	10(1)	22(1)

46(2)	Cl(2A)	59(2)	72(4)	86(3)	46(3)	41(2)
14(1)	Cl(3A)	48(2)	68(3)	63(2)	19(3)	16(2)
30(2)	Cl(2B)	41(2)	60(3)	114(5)	47(3)	46(2)
18(2)	Cl(3B)	46(2)	66(3)	114(6)	-20(3)	46(4)
9(1)	C(37)	30(1)	33(1)	53(2)	16(1)	16(1)
21(1)	Cl(4A)	58(2)	69(2)	81(2)	16(2)	37(2)
14(1)	Cl(5A)	29(1)	33(1)	63(1)	9(1)	17(1)
26(1)	Cl(6A)	47(2)	53(1)	46(1)	26(1)	18(1)
12(2)	Cl(4B)	21(3)	25(3)	39(3)	1(2)	17(2)
22(2)	Cl(5B)	50(3)	52(3)	109(10)	10(5)	29(4)
43(7)	Cl(6B)	158(11)	102(7)	97(7)	61(6)	72(7)
12(1)	C(38)	31(1)	33(1)	36(1)	10(1)	16(1)
21(1)	Cl(7)	53(1)	40(1)	64(1)	26(1)	36(1)
11(1)	Cl(8)	35(1)	50(1)	41(1)	9(1)	12(1)
28(1)	Cl(9)	55(1)	47(1)	41(1)	17(1)	28(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku14.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	2895	-3845	3862	38
H(4)	4208	-4389	5105	46
H(5)	6382	-3552	6037	46
H(6)	7334	-2098	5827	41
H(7A)	7299	-179	4475	37
H(7B)	7818	-986	4902	37
H(8A)	7228	576	6089	57
H(8B)	8634	588	6348	57

H(8C)	7722	-241	6516	57
H(9A)	2239	-2059	2400	35
H(9B)	1983	-2720	3059	35
H(10A)	2589	-3422	1352	53
H(10B)	1201	-3798	1248	53
H(10C)	2314	-4084	2004	53
H(12)	5609	786	4367	33
H(13)	5310	1898	3474	32
H(15)	3408	-521	620	32
H(16)	3675	-1625	1519	31
H(18)	6613	2755	2592	35
H(19)	7768	4485	3660	41
H(20)	6717	5665	3735	40
H(21)	4516	5123	2729	40
H(22)	3345	3395	1683	33
H(23A)	5275	1201	481	31
H(23B)	3848	453	-301	31
H(25)	5836	3019	467	39
H(26)	5715	3828	-732	46
H(27)	4089	3057	-2493	50
H(28)	2554	1477	-3056	46
H(29)	2681	652	-1868	36
H(31)	1893	1532	-686	40
H(32)	-212	1426	-1131	46
H(33)	-1011	1274	48	42
H(34)	244	1171	1655	40
H(35)	2341	1265	2113	36
H(36A)	8751	1779	3579	47
H(36B)	8840	1936	3595	47
H(37B)	9555	3224	2257	48
H(37A)	9427	3263	2221	48
H(38)	7236	6739	942	41

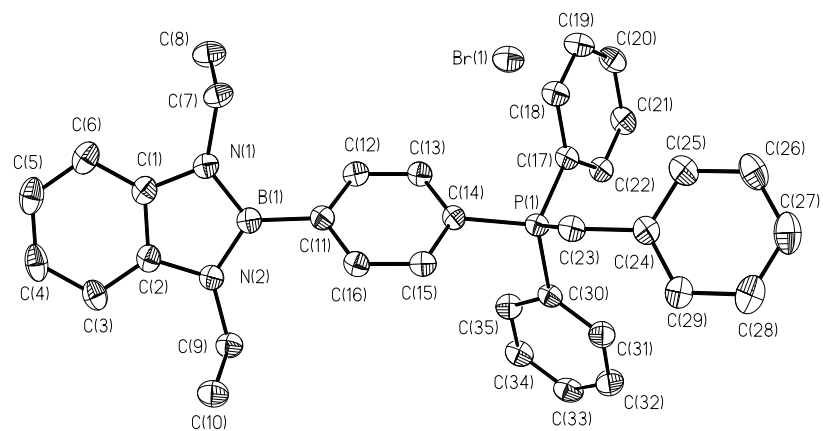




Table 1. Crystal data and structure refinement for heku15.

		Refinement method	Full-matrix least-squares on
Identification code	heku15	Data / restraints / parameters	5649 / 0 / 354
Measurement device with APEX II	Bruker AXS X8 Prospector Ultra	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Empirical formula	C34 H33 B Br N2 P	Final R indices [I>2sigma(I)] [5262]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0829
Formula weight	591.31	R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0848
Temperature	100(2) K	Largest diff. peak and hole	1.121 and -0.888 e.A <sup>-3</sup>
Wavelength	1.54178 A	remarks	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n		
Unit cell dimensions deg.	a = 13.190(3) A    alpha = 90		
98.98(3) deg.	b = 12.646(3) A    beta =		
deg.	c = 17.670(4) A    gamma = 90		
Volume	2911.3(10) A <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	4, 1.349 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	2.631 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1224		
Crystal size, colour and habit colourless fragment	0.14 x 0.09 x 0.03 mm <sup>3</sup> ,		
Theta range for data collection	3.90 to 71.98 deg.		
Index ranges	-16<=h<=15, -15<=k<=13, -		
21<=l<=21			
Reflections collected / unique	33920 / 5649 [R(int) = 0.0297]		
Completeness to theta = 71.98	98.7%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.9253 and 0.7096		

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku15.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

C(32)	8219(1)	294(2)	4516(1)	24(1)
C(33)	8104(1)	1212(2)	4080(1)	24(1)
C(34)	7144(1)	1493(2)	3692(1)	21(1)

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	4245(1)	6514(1)	1081(1)	28(1)
P(1)	5056(1)	1257(1)	3288(1)	16(1)
N(1)	2426(1)	4944(1)	5351(1)	20(1)
N(2)	3714(1)	4401(1)	6300(1)	21(1)
B(1)	3326(2)	4299(2)	5503(1)	19(1)
C(1)	2279(1)	5429(2)	6036(1)	21(1)
C(2)	3071(1)	5094(2)	6618(1)	22(1)
C(3)	3104(2)	5445(2)	7369(1)	26(1)
C(4)	2333(2)	6121(2)	7522(1)	30(1)
C(5)	1545(2)	6439(2)	6953(1)	29(1)
C(6)	1505(2)	6097(2)	6196(1)	24(1)
C(7)	1780(1)	5212(2)	4627(1)	24(1)
C(8)	2069(2)	6264(2)	4316(1)	32(1)
C(9)	4585(2)	3877(2)	6765(1)	26(1)
C(10)	5537(2)	4577(2)	6917(1)	31(1)
C(11)	3775(1)	3579(1)	4914(1)	19(1)
C(12)	3120(1)	2943(2)	4408(1)	20(1)
C(13)	3495(1)	2254(1)	3904(1)	19(1)
C(14)	4550(1)	2177(1)	3908(1)	18(1)
C(15)	5222(1)	2817(2)	4400(1)	20(1)
C(16)	4832(1)	3508(2)	4893(1)	21(1)
C(17)	5159(1)	1884(1)	2393(1)	18(1)
C(18)	4603(1)	2808(2)	2181(1)	20(1)
C(19)	4687(2)	3300(2)	1489(1)	24(1)
C(20)	5304(2)	2859(2)	1005(1)	25(1)
C(21)	5852(2)	1936(2)	1212(1)	25(1)
C(22)	5794(2)	1450(2)	1908(1)	22(1)
C(23)	4239(1)	112(1)	3161(1)	19(1)
C(24)	4193(1)	-494(2)	2498(1)	22(1)
C(25)	3672(2)	-1451(2)	2440(1)	26(1)
C(26)	3184(2)	-1792(2)	3036(1)	27(1)
C(27)	3219(2)	-1189(2)	3695(1)	28(1)
C(28)	3754(2)	-239(2)	3762(1)	24(1)
C(29)	6300(1)	842(1)	3737(1)	18(1)
C(30)	6420(1)	-92(2)	4167(1)	20(1)
C(31)	7384(2)	-358(2)	4558(1)	24(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for heku15.

P(1)-C(29)	1.7871(18)	C(17)-P(1)-C(14)	109.72(8)
P(1)-C(17)	1.7927(18)	C(29)-P(1)-C(23)	108.06(9)
P(1)-C(14)	1.7962(18)	C(17)-P(1)-C(23)	111.89(8)
P(1)-C(23)	1.7972(18)	C(14)-P(1)-C(23)	109.01(8)
N(1)-C(1)	1.397(2)	C(1)-N(1)-B(1)	108.10(15)
N(1)-B(1)	1.430(3)	C(1)-N(1)-C(7)	121.05(16)
N(1)-C(7)	1.461(2)	B(1)-N(1)-C(7)	130.52(16)
N(2)-C(2)	1.397(2)	C(2)-N(2)-B(1)	107.87(15)
N(2)-B(1)	1.428(2)	C(2)-N(2)-C(9)	122.05(15)
N(2)-C(9)	1.462(2)	B(1)-N(2)-C(9)	130.02(16)
B(1)-C(11)	1.567(3)	N(2)-B(1)-N(1)	107.03(16)
C(1)-C(6)	1.389(3)	N(2)-B(1)-C(11)	126.31(17)
C(1)-C(2)	1.412(3)	N(1)-B(1)-C(11)	126.61(16)
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(6)-C(1)-N(1)	130.43(18)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(6)-C(1)-C(2)	121.28(17)
C(4)-C(5)	1.387(3)	N(1)-C(1)-C(2)	108.24(16)
C(5)-C(6)	1.400(3)	C(3)-C(2)-N(2)	130.75(18)
C(7)-C(8)	1.511(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.48(18)
C(9)-C(10)	1.525(3)	N(2)-C(2)-C(1)	108.76(15)
C(11)-C(12)	1.398(3)	C(4)-C(3)-C(2)	117.88(19)
C(11)-C(16)	1.404(3)	C(3)-C(4)-C(5)	121.77(18)
C(12)-C(13)	1.391(3)	C(4)-C(5)-C(6)	121.04(19)
C(13)-C(14)	1.394(2)	C(1)-C(6)-C(5)	117.54(19)
C(14)-C(15)	1.399(2)	N(1)-C(7)-C(8)	112.15(16)
C(15)-C(16)	1.387(3)	N(2)-C(9)-C(10)	112.90(17)
C(17)-C(18)	1.399(3)	C(12)-C(11)-C(16)	117.62(16)
C(17)-C(22)	1.400(3)	C(12)-C(11)-B(1)	119.94(16)
C(18)-C(19)	1.392(3)	C(16)-C(11)-B(1)	122.39(16)
C(19)-C(20)	1.387(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.62(16)
C(20)-C(21)	1.391(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.67(16)
C(21)-C(22)	1.388(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.83(16)
C(23)-C(24)	1.393(3)	C(13)-C(14)-P(1)	120.49(13)
C(23)-C(28)	1.395(3)	C(15)-C(14)-P(1)	119.67(13)
C(24)-C(25)	1.389(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.60(16)
C(25)-C(26)	1.386(3)	C(15)-C(16)-C(11)	121.61(17)
C(26)-C(27)	1.387(3)	C(18)-C(17)-C(22)	120.06(16)
C(27)-C(28)	1.389(3)	C(18)-C(17)-P(1)	119.84(13)
C(29)-C(34)	1.397(3)	C(22)-C(17)-P(1)	120.09(14)
C(29)-C(30)	1.399(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119.98(17)
C(30)-C(31)	1.390(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.79(18)
C(31)-C(32)	1.387(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.35(18)
C(32)-C(33)	1.387(3)	C(22)-C(21)-C(20)	120.47(18)
C(33)-C(34)	1.388(3)	C(21)-C(22)-C(17)	119.33(17)
		C(24)-C(23)-C(28)	119.99(17)
C(29)-P(1)-C(17)	109.28(8)	C(24)-C(23)-P(1)	119.61(14)
C(29)-P(1)-C(14)	108.82(8)	C(28)-C(23)-P(1)	119.93(14)
		C(25)-C(24)-C(23)	119.85(18)
		C(26)-C(25)-C(24)	119.87(18)
		C(25)-C(26)-C(27)	120.59(18)
		C(26)-C(27)-C(28)	119.77(19)

C(27)-C(28)-C(23)	119.91(18)
C(34)-C(29)-C(30)	120.31(16)
C(34)-C(29)-P(1)	119.12(14)
C(30)-C(29)-P(1)	120.45(14)
C(31)-C(30)-C(29)	119.40(17)
C(32)-C(31)-C(30)	120.13(18)
C(31)-C(32)-C(33)	120.50(17)
C(32)-C(33)-C(34)	120.06(18)
C(33)-C(34)-C(29)	119.59(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku15.

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)	20(1)	40(1)	23(1)	-8(1)	0(1)	
5(1)						
P(1)	16(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	-
1(1)						
N(1)	22(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	
1(1)						
N(2)	24(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-
1(1)						
B(1)	21(1)	19(1)	18(1)	0(1)	4(1)	-
2(1)						
C(1)	25(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	-
4(1)						
C(2)	26(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	9(1)	-
4(1)						
C(3)	35(1)	26(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	-
10(1)						
C(4)	42(1)	27(1)	24(1)	-8(1)	18(1)	-
13(1)						
C(5)	35(1)	21(1)	37(1)	-6(1)	22(1)	-
6(1)						
C(6)	26(1)	19(1)	30(1)	0(1)	11(1)	-
3(1)						
C(7)	24(1)	26(1)	22(1)	0(1)	0(1)	
4(1)						
C(8)	31(1)	36(1)	29(1)	10(1)	2(1)	
3(1)						
C(9)	31(1)	26(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	
3(1)						
C(10)	32(1)	32(1)	26(1)	-4(1)	-3(1)	
2(1)						
C(11)	22(1)	18(1)	16(1)	1(1)	3(1)	
1(1)						
C(12)	17(1)	21(1)	20(1)	0(1)	4(1)	
0(1)						

2(1)	C(13)	18(1)	21(1)	18(1)	-3(1)	2(1)	-
0(1)	C(14)	20(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	
1(1)	C(15)	17(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	3(1)	-
3(1)	C(16)	20(1)	22(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-
3(1)	C(17)	18(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-
0(1)	C(18)	19(1)	21(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	
0(1)	C(19)	25(1)	22(1)	23(1)	2(1)	-1(1)	
6(1)	C(20)	29(1)	26(1)	19(1)	2(1)	2(1)	-
1(1)	C(21)	28(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	10(1)	-
1(1)	C(22)	24(1)	20(1)	22(1)	1(1)	7(1)	
1(1)	C(23)	17(1)	18(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	-
0(1)	C(24)	20(1)	25(1)	22(1)	-3(1)	3(1)	
1(1)	C(25)	25(1)	25(1)	29(1)	-9(1)	2(1)	-
5(1)	C(26)	24(1)	20(1)	38(1)	-2(1)	3(1)	-
6(1)	C(27)	29(1)	26(1)	31(1)	0(1)	12(1)	-
4(1)	C(28)	27(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	7(1)	-
2(1)	C(29)	18(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	4(1)	
1(1)	C(30)	23(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	-
4(1)	C(31)	28(1)	24(1)	20(1)	3(1)	4(1)	
5(1)	C(32)	21(1)	28(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	
0(1)	C(33)	19(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	
1(1)	C(34)	20(1)	19(1)	24(1)	1(1)	5(1)	

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for heku15.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	3637	5228	7764	31
H(4)	2344	6373	8030	36
H(5)	1025	6896	7080	35
H(6)	967	6315	5805	29
H(7A)	1054	5237	4707	29
H(7B)	1844	4652	4246	29
H(8A)	1979	6825	4682	48
H(8B)	1628	6406	3827	48
H(8C)	2788	6243	4237	48
H(9A)	4753	3226	6500	31
H(9B)	4385	3666	7261	31
H(10A)	5754	4767	6429	46
H(10B)	6092	4192	7235	46
H(10C)	5378	5220	7184	46
H(12)	2401	2982	4408	23
H(13)	3034	1838	3558	23
H(15)	5941	2779	4398	25
H(16)	5292	3945	5223	26
H(18)	4169	3099	2508	24
H(19)	4322	3936	1348	28
H(20)	5354	3190	529	30
H(21)	6268	1636	874	30
H(22)	6182	830	2055	26
H(24)	4518	-252	2086	27
H(25)	3649	-1872	1992	32
H(26)	2823	-2445	2993	33
H(27)	2878	-1425	4100	34
H(28)	3790	170	4216	29
H(30)	5848	-540	4191	25
H(31)	7471	-987	4854	29
H(32)	8875	111	4787	29
H(33)	8682	1648	4048	28
H(34)	7062	2124	3397	25

