

# Vom Donor zum Akzeptor

## *Metamorphose der 1,3,2-Benzodiazaborole*

Dissertation zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

an der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Johannes Halama

aus Bielefeld

Bielefeld 2013



Diese Arbeit entstand in der Zeit von August 2009 bis Januar 2013 an der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie II unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Weber.

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier ISO 9706

1. Gutachter: Prof. Dr. L. Weber

2. Gutachter: Prof. Dr. B. Hoge

Tag der Disputation: 22.02.2013

## Danksagung

---

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. L. Weber** bedanken. Zunächst danke ich für die Übertragung des interessanten Forschungsthemas, für die Freiheit meine chemische Kreativität ausleben zu dürfen und für die interessanten Diskussionen im Rahmen meiner Arbeiten. Darüber hinaus möchte ich mich für das Vertrauen und die uneingeschränkte Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.

Herrn **Prof. Dr. B. Hoge** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die wertvollen Anregungen im Rahmen meiner Promotion.

Ein weiterer Dank gilt allen analytischen Abteilungen der Universität Bielefeld. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich den Herren Dipl.-Ing. P. Mester und G. Lipinski, für den MS-Service danke ich dem Team um Herrn Dr. J. Sproß. Frau B. Michel danke ich für die Mühen und die Anfertigungen der Elementaranalysen. Frau B. Neumann und Herrn Dr. H.-G. Stammler danke ich für die Anfertigungen der Röntgenstrukturanalysen.

Ein ganz besonderer Dank gilt Lena Böhling aus der Arbeitsgruppe PCI für die vielen photophysikalischen Messungen und die Diskussion der Ergebnisse.

Für die Durchführung der quantenmechanischen Berechnungen bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe um Frau Prof. Dr. A. Chrostowska von der Universität Pau (Frankreich).

Simon Steinhauer danke ich für die Unterstützung bei den Berechnungen der Fluoridionenaffinitäten.

Meinen Forschungspraktikantinnen Stefanie Werner und Vanessa Koch danke ich für die geleistete Arbeit im Rahmen ihres Praktikums.

Bei allen ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern der ACII, Daniel Eickhoff, Tobias Fröbel, Jan Förster, Jan Kahlert, Henry Kutzt, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Anna Lena Raza, möchte ich mich für die oft sehr angenehme Arbeits- und Diskussionsatmosphäre bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich auch bei den anderen Arbeitsgruppen für die Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen bedanken.

## Danksagung

---

Die Zeit an der Universität Bielefeld hat mir viele gute neue Freunde beschert. Diese Zeit mit euch, beim Lernen, Arbeiten, Kochen, Basteln, Spielen, Reden und bei den ganzen warmen und kalten Getränken werde ich nie vergessen. Vielen Dank an euch für die fantastische Zeit! Ich hoffe wir werden auch in vielen Jahren gemeinsam darauf zurückblicken.

Meiner Familie und meinen Freunden außerhalb des universitären Lebens gilt nicht nur ein Dankeschön, sondern so viel mehr was man nicht in Worte fassen kann. Die Unterstützung und den Rückhalt den ihr mir in den ganzen Jahren gegeben habt, in alle den schönen aber auch schweren Momenten, hat mich zu dem Menschen gemacht der ich heute bin.

Mein Ehrgeiz und die Zielstrebigkeit die ich während des Studiums entwickelt habe, sind nicht immer ein Segen. Dass du Jennifer trotzdem jederzeit zu mir gehalten und die Geduld aufgebracht hast, diese nicht immer leichten Wochen, Tage und Nächte mit mir auszuhalten, dafür danke ich dir.



## Short Abstract

---

A three coordinate boron atom is generally functioning as a  $\pi$ -acceptor in organic molecules with extended  $\pi$ -conjugation, which is due to its vacant  $p_z$ -orbital. In contrast to this, benzodiazaboroles are  $\pi$ -donors. According it is challenging to design push-pull molecules in which the benzodiazaborole unit is forced into the role of an acceptor.

In the first part of this work we tried to connect a powerful  $\pi$ -donor at the end of an organic scaffold opposite to the benzodiazaborole function. For this purpose we selected carbazolyl units and investigated the structural and photophysical properties of such arrangements. Thereby, we learned that in all of these compounds absorptions and emissions only occur in the carbazole part of the system without any participation of the benzodiazaborole. For comparison, studies of molecules with a dimesitylboryl group in place of the benzodiazaborole ring displayed the expected optical behavior of push pull systems.

To switch the character of benzodiazaboroles we introduced powerful electron-accepting substituents at both nitrogen atoms of the B/N-heterocycle and obtained the novel 1,3-bis(perfluoroaryl)-1,3,2-benzodiazaboroles. The precursors, 2-bromo-1,3-bis(perfluoroaryl)-benzodiazaboroles **30-32**, showed a significantly different reactivity than their non fluorinated analogues. These molecules cleaved the C-O bond of ethers with the formation 2-alkoxybenzodiazaboroles.

The syntheses of 2-aryl-1,3-benzodiazaboroles **46-51** were realized by the treatment of trimethylsilylarenes with boron tribromide. The resulting organodibromoboranes were first converted into their less reactive triphenylphosphane adducts before cyclocondensations with the *o*-phenyldiamines **27-29** in hot toluene and in the presence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine as a base were performed. The photophysical data of the 2-aryl-1,3-benzodiazaboroles **46-51** were characterized by huge Stokes shifts which implies a geometrical reorganization of the molecules in the excited state. After the reorganization a charge transfer from the B/N heterocycle to the perfluoroaryl substituents must have occurred.

In the next step the syntheses of push pull molecules with the new benzodiazaborole units on the opposite end of the carbazolyl systems were envisaged. The novel benzodiazaborole compounds **61-64** show intense fluorescence with a pronounced solvatochromism of their emission maxima. These findings underline the  $\pi$ -acceptor character of the novel 1,3-bis(perfluoroaryl)-1,3,2-benzodiazaborolyl fragments.

In the last section two benzodiazaborole units with different substituents at the nitrogen atoms of the B/N heterocycle were attached to a  $\pi$ -electron conveying spacer. The resulting products **69-73** are the first push pull systems with two different benzodiazaborole functionalities in the molecule.

*Bitte nicht um ein leichtes Leben,  
sondern bitte darum,  
ein stärkerer Mensch zu werden.*

*Bitte nicht um Aufgaben,  
die deinen Kräften entsprechen,  
sondern bitte um Kräfte,  
die deinen Aufgaben entsprechen*  
(Philips Brooks)

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
AES	Anregungs-Emissions-Spektroskopie
Alkyl	allgemein: organischer aliphatischer Rest
Å	Ångström
Aryl	allgemein: organischer aromatischer Rest
Ber.	Berechnet
Bu	Butyl
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	Correlation Spectroscopy
CT	Charge Transfer (Ladungstransfer)
Cy	Cyclohexyl
CyH	Cyclohexan
D	Debye
d	Tag (experimentell)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Dublett vom Dublett (NMR-Spektroskopie)
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
Dip	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
$\Delta$	Differenz
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\Delta T$	Zufuhr thermischer Energie
EI	Elektronenstoßionisation
engl.	englisch
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
exp.	experimentell
<sup>F</sup> Aryl	Perfluorierter Aromat
h	Stunde (experimentell)
gef.	gefunden

## Abkürzungsverzeichnis

---

Hal	Halogen
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
Hz	Hertz
IC	Internal Conversion
ISC	Inter System Crossing
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{max,Abs.}}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\text{max,Em.}}$	Emissionsmaximum
M	mol/l
M <sup>+</sup>	Molekülion (Massenspektrometrie)
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
ml	Milliliter
mmol	Millimol
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
$\mu_{\text{A}}$	Dipolmoment im angeregten Zustand
$\mu_{\text{G}}$	Dipolmoment im Grundzustand
NLO	Nicht Lineare Optik
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OLED	Organic Light Emitting Diode
<i>p</i>	<i>para</i>

## Abkürzungsverzeichnis

---

Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
R	Rest
RT	Raumtemperatur
S <sub>0</sub>	Singulettgrundzustand
S <sub>n</sub>	n-ter angeregter Singulettzustand
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
Tab.	Tabelle
τ	Fluoreszenzlebenszeit
Th	Thienyl
Tol	Toluol
T <sub>1</sub>	Erster angeregter Triplettzustand
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
Φ <sub>fl</sub>	Fluoreszenz-Quantenausbeute
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar (visible)
v/v	Volumen/Volumen
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>A. EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>B. THEORETISCHER HINTERGRUND</b> <sup>[5]</sup> .....	<b>2</b>
1. Photophysikalische Grundlagen .....	2
1.1. Jablonski-Diagramm .....	2
1.2. Solvatochromie.....	4
2. Donor-Akzeptor Verbindungen.....	6
3. Bor in Donor-Akzeptor Verbindungen .....	9
4. Bor-Stickstoff-Heterocyclen .....	13
<b>C. AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>20</b>
<b>D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>22</b>
1. Synthese und Charakterisierung von Donor-( $\pi$ -Brücke)-Akzeptor Verbindungen mit dreifachkoordiniertem Boratom .....	22
1.1. Synthese der Vorstufen .....	22
1.2. Synthese von Carbazolylborane <b>8-10</b> .....	23
1.2.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der Carbazolylborane <b>8-10</b> .....	24
1.2.2. Ergebnisse der photophysikalischen Experimente und quantenmechanischen Berechnungen der Carbazolylborane <b>8-10</b> .....	28
1.3. Synthese der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>14-19</b> .....	32
1.3.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>14-19</b> .....	34
1.3.2. Photophysikalische Eigenschaften der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>14-19</b> .....	38
1.4. Zusammenfassung der Eigenschaften von Donor-( $\pi$ -Brücke)-Akzeptor Verbindungen <b>8-19</b> .....	44
2. Veränderung der Eigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen durch Perfluorarylsubstituenten in 1,3-Position.....	45
2.1. Synthese von <i>N,N'</i> -Bis(perfluoraryl)- <i>o</i> -phenylendiaminen .....	46
2.1.1. Spektroskopische Eigenschaften der <i>N,N'</i> -Bis(perfluoraryl)- <i>o</i> -phenylendiamine <b>27-29</b> .....	47
2.2. Synthese der 2-Brom-1,3-bis(diperfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>30-32</b> .....	48

## Inhaltsverzeichnis

---

2.2.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>30-32</b> .....	49
2.2.2. Experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität der Brombenzodiazaborole <b>30-32</b> .....	52
2.2.3. Versuche zur Bestimmung der Lewisaciditäten von Benzodiazaborolen .....	58
2.3. Synthese von 2-Aryl-benzodiazaborolen .....	63
2.3.1. Addukte von Dibromborylthiophen mit verschiedenen Lewisbasen .....	65
2.3.2. Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>46-51</b> .....	66
2.3.3. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von <b>46-51</b> .....	68
2.3.4. Photophysikalische Eigenschaften von Verbindungen <b>46-51</b> .....	70
2.4. Synthese von Carbazolyl-benzodiazaborole <b>56-58</b> .....	74
2.4.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von Carbazolyl-benzodiazaborole <b>56-58</b> .....	75
2.4.2. Photophysikalische Eigenschaften der Carbazolylborane <b>56-58</b> .....	76
2.5. Synthese der Carbazole <b>59-60</b> .....	78
2.6. Synthese der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>61-64</b> .....	79
2.6.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>61-64</b> .....	81
2.6.2. Photophysikalische Eigenschaften von den $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen <b>61-64</b> .....	83
2.7. Zusammenfassung zu den 1,3-Bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborolen .....	92
3. Kombination von Donor- und Akzeptor-Benzodiazaborolen .....	93
3.1. Synthese der Ausgangsverbindungen <b>67</b> und <b>68</b> .....	93
3.2. Synthesen der Donor-Akzeptor Verbindungen <b>69-73</b> .....	94
3.3. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der Donor-Akzeptor Verbindungen <b>69-73</b> .....	95
3.4. Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor Verbindungen <b>69-73</b> .....	99
<b>D. EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>104</b>
1. Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	104
2. Spektroskopische Methoden und Analytik .....	104
3. Literaturbekannte Verbindungen.....	106
4. Synthesen der Verbindungen .....	108
4.1. Synthese der 2-(Carbazolyl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>8-10</b> und <b>14-19</b> .....	108

## Inhaltsverzeichnis

---

4.2. Synthese von <i>N,N'</i> -Di(perfluoraryl)- <i>o</i> -phenylendiaminen <b>28-29</b> .....	117
4.3. Synthese der 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>30-32</b> .....	120
4.4. Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>46-51</b> .....	122
4.5. Synthese der 2- <i>N</i> -(3',6'-Di- <i>tert</i> -butylcarbazolyl)-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>56-58</b> .....	129
4.6. Synthese der <i>N</i> -Carbazol-Aryl-Vorstufen <b>59</b> und <b>60</b> .....	133
4.7. Synthese der <i>N</i> -(3',6'-Di- <i>tert</i> -butylcarbazolyl)-aryl)-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole <b>61-64</b> .....	135
4.8. Synthese der 2-(Trimethylsilyl-aryl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole <b>67-68</b> .....	140
4.9. Synthese der Bis(benzodiazaborolyl)arylen <b>69-73</b> .....	142
<b>E. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>148</b>
<b>F. LITERATUR</b> .....	<b>156</b>
<b>G. ANHANG</b> .....	<b>159</b>



### A. Einleitung

Der Titel der Dissertation „Vom Donor zum Akzeptor“ bringt zum Ausdruck, dass der Kern der Arbeit sich mit Donor-Akzeptor bzw. Push-Pull Verbindungen beschäftigt. Diese Verbindungsklasse bietet die Möglichkeiten zu Ladungs- bzw. Elektronentransferprozessen, wodurch sich vielfältige Anwendungen ergeben, wie aus der Fachliteratur zu entnehmen ist.

Ein prominentes Beispiel, die Photosynthese, liefert die Natur. Sowohl im Photosystem I, als auch im Photosystem II sind Donor-Akzeptor Verbindungen für den Elektronentransfer zuständig. Es handelt sich dabei um einen lichtinduzierten Elektronentransfer, da die Ladungstrennung nach der Absorption von Photonen stattfindet.<sup>[1]</sup>

Dieses Prinzip wird auch bei technischen Anwendungen verfolgt. Nach der Entwicklung der anorganischen Solarzellen, konzentriert sich die aktuelle Materialforschung auf die Entwicklung organischer Solarzellen, die insbesondere geringere Kosten bei der Produktion verursachen. Dabei werden beispielsweise konjugierte Polymere als Elektronendonoren und Fullerenschichten als Elektronenakzeptoren eingesetzt.<sup>[2]</sup>

Aber nicht nur zur Nutzung der Sonnenenergie werden Donor-Akzeptor Systeme verwendet, sondern auch um elektrische Energie in sichtbares Licht zu verwandeln, wie z.B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs). In diesen Leuchtdioden wird durch Anlegen einer Spannung ein angeregter Zustand erzeugt, der dann durch Lichtemission in den Grundzustand zurückkehrt.<sup>[3]</sup>

Darüber hinaus werden Donor-Akzeptor Verbindungen als Materialien für die nichtlineare Optik (NLO) und für die molekulare Elektronik synthetisiert und getestet. Die hierfür notwendige hohe molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung kann sowohl durch die Stärke der Donor- bzw. Akzeptorgruppe, als auch durch die Art und Länge des verbrückenden  $\pi$ -Systems variiert werden.<sup>[4]</sup>

Für diese sehr unterschiedlichen Anwendungen werden maßgeschneiderte Verbindungen benötigt. Dadurch richtet sich der Fokus der aktuellen Forschung neben der Optimierung schon erprobter Systeme auch auf die Synthese von neuen Donor- und Akzeptorgruppen und deren Derivaten. Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten photophysikalischen Grundlagen für die spätere Diskussion erläutert. Anschließend wird dargelegt, wie Donor-Akzeptor Verbindungen beschaffen sind, welche Donor- und Akzeptorgruppen zur Anwendung kommen und welche besonderen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse das große industrielle Interesse bedingen.

## B. Theoretischer Hintergrund<sup>[5]</sup>

### 1. Photophysikalische Grundlagen

Die Synthese von Donor-Akzeptor Verbindungen ist wegen ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Hierbei sind die Absorption von Licht, der Transport der aufgenommenen Energie (Photosynthese und organische Solarzellen) und die Emission von Licht (OLED) zu nennen. Des Weiteren bieten die nichtlinearen optischen Eigenschaften der Substanzen verschiedene interessante Einsatzmöglichkeiten.

Um die photophysikalischen Eigenschaften verstehen zu können, werden in diesem Abschnitt einige Grundlagen der photophysikalischen Messungen erläutert.

#### 1.1. Jablonski-Diagramm

Die Prozesse, die zwischen der Absorption eines Photons, also der Aufnahme von Energie, bis zur Rückkehr eines Moleküls in den Grundzustand ablaufen, sind in einem vereinfachten Jablonski-Diagramm in Abbildung B1 zusammengefasst. In diesem Diagramm sind keine Lösungsmiteleinflüsse und Auslöschungsprozesse berücksichtigt.

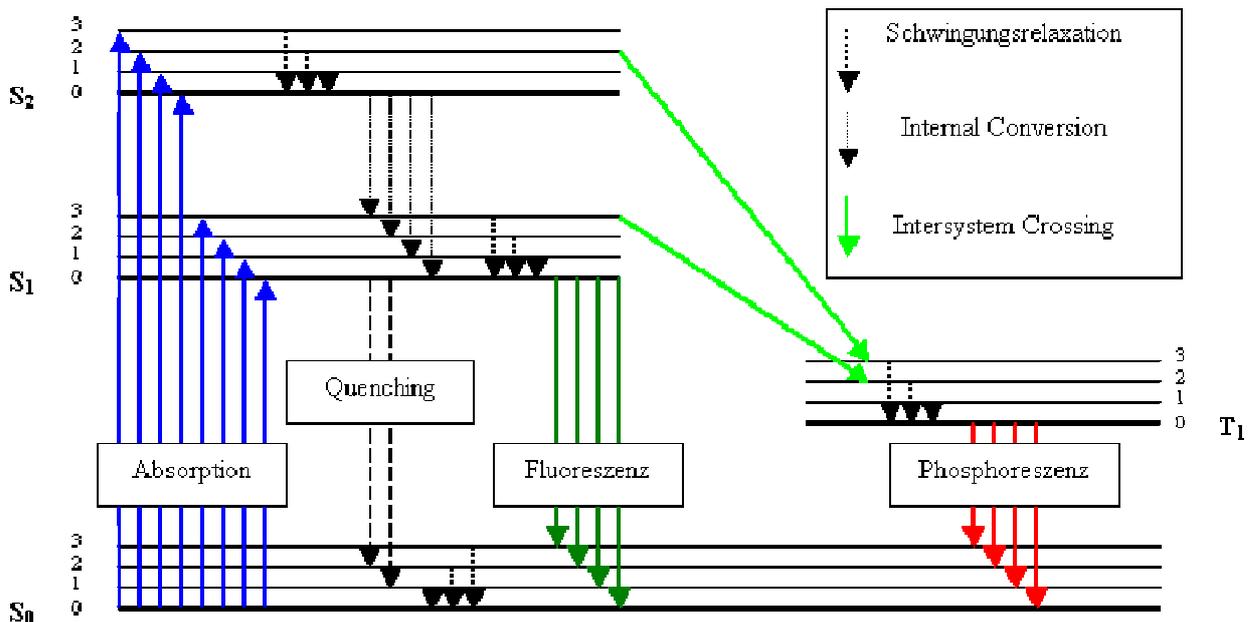


Abb. B1: Jablonski-Diagramm

Im Jablonski-Diagramm sind der elektronische Grundzustand  $S_0$  und zwei elektronisch angeregte Zustände  $S_1$  und  $S_2$  mit ihren Vibrationszuständen 0, 1, 2, 3, sowie ein Triplettzustand  $T_1$  dargestellt, auf den zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen wird. Bei Raumtemperatur ist der Vibrationsgrundzustand 0 des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  der

## Theoretischer Hintergrund

---

einzig signifikant besetzte. Aus  $S_0$  werden bei der Anregung durch Photonen geeigneter Energie, Moleküle in verschiedene Vibrationszustände der elektronisch angeregten Zustände  $S_1$ ,  $S_2$  usw. versetzt. Der Prozess der Absorption findet in etwa  $10^{-15}$  s statt. Es handelt sich um einen vertikalen Übergang nach dem Frank-Condon Prinzip, welches besagt, dass die Kerne auf Grund ihrer Trägheit innerhalb der Zeitspanne der Absorption nicht auf die Veränderung der Elektronendichteverteilung reagieren können.

Nach der Absorption relaxieren die Moleküle innerhalb von  $10^{-12}$  s strahlungslos über Schwingungsrelaxation ( $3 \rightarrow 0$ ) und Internal Conversion ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) in den Vibrationsgrundzustand des  $S_1$ -Zustandes. Durch Emission eines Photons gelangt das Molekül in verschiedene Vibrationszustände des Grundzustandes. Diesen Prozess bezeichnet man als Fluoreszenz, er besitzt eine Lebenszeit von  $10^{-9}$  s bis  $10^{-6}$  s.

Alternativ zur Fluoreszenz kann durch „Intersystem Crossing“ aus den angeregten Zuständen ein spinverbotener Übergang in einen Triplettzustand  $T_1$  ablaufen. Auch der Übergang aus  $T_1$  in den Grundzustand  $S_0$  ist quantenmechanisch verboten und kann nur durch Spinumkehr erreicht werden. Die Lebenszeit des angeregten Zustands verlängert sich durch die doppelte Spinumkehr auf  $10^{-4}$  s bis zu  $10^2$  s und die Emission ist durch die Energie, die zur Spinumkehr benötigt wird stark bathochrom verschoben. Diesen Prozess nennt man Phosphoreszenz und er tritt besonders bei Molekülen auf, die auf Grund eines oder mehrere „Schweratome“ eine Spinumkehr ermöglichen.

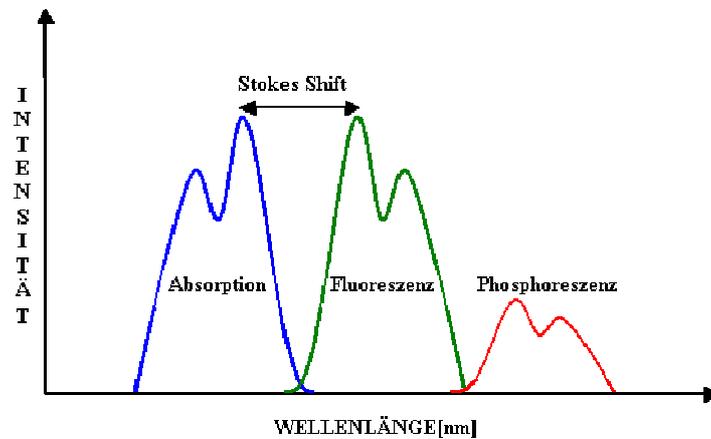
Des Weiteren können Moleküle auch strahlungslos durch z.B. Stöße mit Lösungsmittelmolekülen in den Grundzustand zurückkehren. Dieser strahlungslose, nicht emittierende Übergang wird als Löschung der Emission (engl. Quenching) bezeichnet. Diese Auslöschungsprozesse verringern die Fluoreszenzquantenausbeute, die aus dem Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen ermittelt wird. Diese kann aus Messungen von Absorption- und Fluoreszenzintensität und dem Vergleich mit einem Referenzfarbstoff bekannter Quantenausbeute ermittelt werden.

Nach der Emission, aufgrund von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, kehrt das Molekül durch strahlungslose Vibrationsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von  $S_0$  zurück. Wie in Abbildung B2 zu erkennen ist, sind Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum zu längeren Wellenlängen, bzw. geringer Energie verschoben. Die Energiedifferenz zwischen dem Anregungsmaximum und dem Fluoreszenzmaximum wird als Stokes Verschiebung (engl. Stokes Shift) bezeichnet. In der Literatur wird häufig anstelle des Anregungsmaximums das Absorptionsmaximum verwendet, was in den meisten Fällen keinen Unterschied darstellt, weil Anregungs- und Absorptionsmaximum im Rahmen der

## Theoretischer Hintergrund

---

Messgenauigkeit häufig identisch sind. Damit die Ergebnisse dieser Arbeit besser mit literaturbekannten Daten verglichen werden können, wird in der Folge der Stokes Shift aus dem Absorptions- und dem Emissionsmaximum berechnet.



**Abb. B2:** Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum

Die Tatsache, dass die Emissionsmaxima langwellig verschoben sind, zeigt, dass Energie zwischen der Absorption und der Emission verloren geht. Dieser Energieverlust setzt sich aus verschiedenen Faktoren zusammen. Die Schwingungsrelaxation, sowohl nach der Absorption als auch nach der Emission, ist ein Faktor, der immer berücksichtigt werden muss. Des Weiteren können Veränderungen der Molekülgeometrie oder intermolekulare Wechselwirkungen, wie z.B. die Bildung von Eximeren einen Energieverlust verursachen. Ein weiterer Faktor ist die Wechselwirkung des angeregten Zustand mit dem Lösungsmittel, die sogenannte „Solvatochromie“. Da dieser Faktor bei Donor-Akzeptor Verbindungen eine entscheidende Rolle spielt, wird im folgenden Kapitel eine genaue Betrachtung vorgenommen.

### 1.2. Solvatochromie

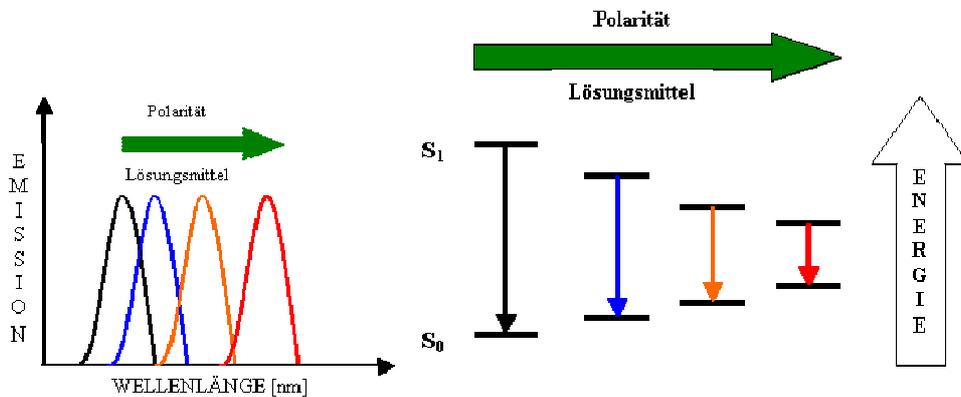
Die Solvatochromie beschreibt Auswirkungen von Molekül-Lösungsmittel Wechselwirkungen auf die Absorptions- und Emissionsspektren. Dabei kann zwischen speziellen und allgemeinen Wechselwirkungen unterschieden werden. Zu den speziellen Wechselwirkung werden beispielsweise Wasserstoffbrücken zwischen dem Chromophor und dem Lösungsmittel oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen gezählt.

In dieser Arbeit werden häufiger allgemeine Wechselwirkungen beobachtet, die von den Dipolmomenten des Moleküls im Grundzustand ( $\mu_G$ ), im angeregten Zustand ( $\mu_A$ ) und von der Polarität des Lösungsmittels abhängen.

## Theoretischer Hintergrund

Die Molekül-Lösungsmittel Wechselwirkung in Donor-Akzeptor Verbindungen ist häufig dadurch geprägt, dass das Dipolmoment des Grundzustandes deutlich kleiner als das Dipolmoment des angeregten Zustandes ist ( $\mu_G < \mu_A$ ).

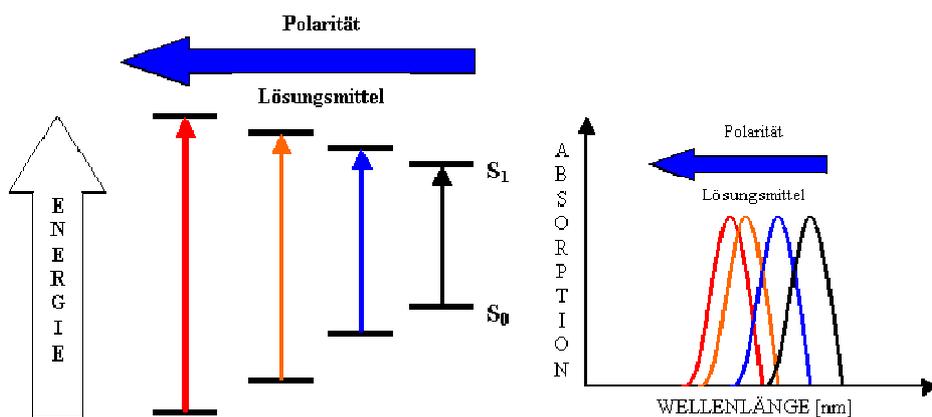
Nach der Absorption orientieren sich dann die polaren Lösungsmittelmoleküle entlang des Dipolmomentes  $\mu_A$  und stabilisieren so den angeregten Zustand. Je polarer ein Lösungsmittel ist, um so stärker ist auch die Stabilisierung des polaren angeregten Zustandes, wobei gleichzeitig der Grundzustand energetisch leicht angehoben wird. Die Destabilisierung des Grundzustandes ist auf die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen, weil deren Orientierung unmittelbar nach der Emission der Orientierung des angeregten Zustandes entspricht. Somit wird die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand klein und das Emissionsmaximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Diesen Prozess bezeichnet man als positive Solvatochromie.



**Abb. B3:** Schematische Darstellung der positiven Solvatochromie

Neben der positiven Solvatochromie, die man in den Emissionsspektren beobachten kann, gibt es auch die negative Solvatochromie, die in den Absorptionsspektren dann zu beobachten ist, wenn ein Molekül im Grundzustand ein größeres Dipolmoment aufweist ( $\mu_G > \mu_A$ ). In einem polaren Lösungsmittel wird dann der Grundzustand stabilisiert und somit energetisch abgesenkt. Gleichzeitig wird der angeregte Zustand leicht destabilisiert, so dass die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels größer wird. Dieses äußert sich in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionmaxima mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels.

Die negative Solvatochromie wird seltener beobachtet, weil hier die Energiedifferenzen und damit die hypsochrome Verschiebung gering ausfallen. Des Weiteren lösen sich Verbindungen mit einem hohen Dipolmoment im Grundzustand, wegen dem salzartigen Charakter, schlecht in unpolaren Lösungsmitteln.



**Abb. B4:** Schematische Darstellung der negativen Solvatochromie

Die positive Solvatochromie wird oft beobachtet und bietet eine Möglichkeit die Ladungstrennung im angeregten Zustand über das Übergangsdipolmoment ( $\Delta\mu = \mu_G - \mu_A$ ) zu quantifizieren. Zur Bestimmung des Übergangsdipolmoments werden aus den Anregungs- und Emissionsspektren die Stokes Verschiebungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt und gegen die Orientierungspolarisation des jeweiligen Lösungsmittels aufgetragen. Mit Hilfe der Lippert-Mataga-Gleichung kann das Übergangsdipolmoment nach einer linearen Anpassung aus der Steigung berechnet werden.

Ein einfacheres Maß für die Ladungstrennung im angeregten Zustand stellt die Differenz der Stokes Verschiebungen in zwei Lösungsmitteln verschiedener Polarität dar, welcher als solvatochrome Verschiebung bezeichnet wird. In dieser Arbeit wird die solvatochrome Verschiebung zur Analyse der Donor-Akzeptor Verbindungen verwendet und mit literaturbekannten photophysikalischen Daten verglichen.

Mit Hilfe dieser Grundlagen der Photophysik sollen in dieser Arbeit Donor-Akzeptor Verbindungen qualitativ und quantitativ untersucht werden und auf potentielle Anwendungsmöglichkeiten geprüft werden.

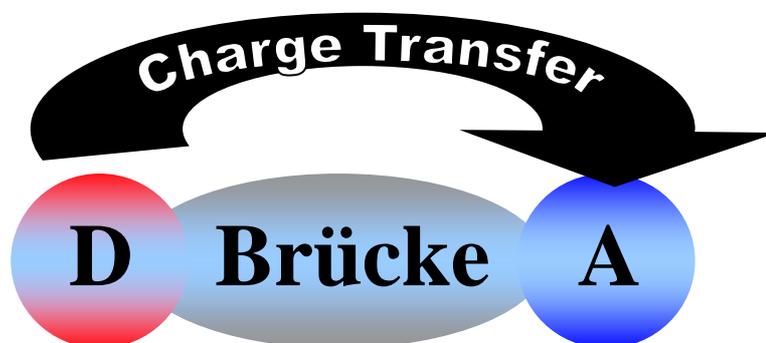
In den folgenden Kapiteln werden zunächst die einzelnen Bausteine und anschließend Beispiele dieser Verbindungsklasse vorgestellt.

## 2. Donor-Akzeptor Verbindungen

Allgemein kann man Donor-Akzeptor Systeme in die Gruppen der intra- und intermolekularen Systeme unterteilen. Die intermolekularen Systeme sind Gemische aus zwei (oder mehr) Verbindungen, welche miteinander an den Grenzflächen interagieren. Ein schon erwähntes Beispiel für diese Klasse sind die Gemische aus Polymeren und Fulleren, welche in organischen Solarzellen zur Anwendung kommen.<sup>[3]</sup>

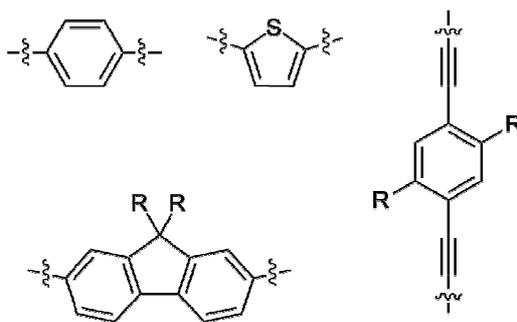
## Theoretischer Hintergrund

In der Klasse der intramolekularen Donor-Akzeptor Verbindungen sind die funktionellen Gruppen über eine „Brücke“ direkt miteinander verbunden. Abbildung B5 zeigt den schematischen Aufbau solcher intramolekularer Donor-Brücke-Akzeptor Verbindungen.



**Abb. B5:** Schematischer Aufbau von Donor(D)-Brücke-Akzeptor(A) Verbindungen

Damit eine Ladungstrennung bzw. ein Ladungstransport (Charge Transfer) vom Donor zum Akzeptor stattfinden kann, werden als „Brücken-Einheit“ in der Regel konjugierte  $\pi$ -Systeme verwendet. Diese bieten durch ihre delokalisierten  $\pi$ -Elektronen eine optimale Kommunikationsgrundlage. Es existiert ein breites Feld von unterschiedlichen  $\pi$ -Systemen, wobei vor allem ihre Ausdehnung sehr variabel ist. In Abbildung B6 sind einige Beispiele für verbrückende Einheiten dargestellt.

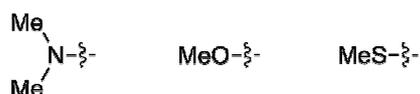


**Abb. B6:** Verbrückende  $\pi$ -Systeme

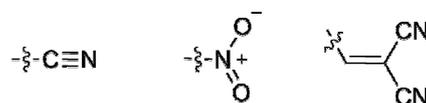
Auch in den Bereichen der Donor- bzw. Akzeptorgruppen finden sich eine Vielzahl verschiedener Funktionalitäten. Als Donoreinheiten werden oft Aminogruppen, Methoxy- und Methylthiolatogruppen genutzt. Als Akzeptoreinheiten dienen insbesondere Nitro- und Cyanogruppen.

## Theoretischer Hintergrund

### Donorgruppen



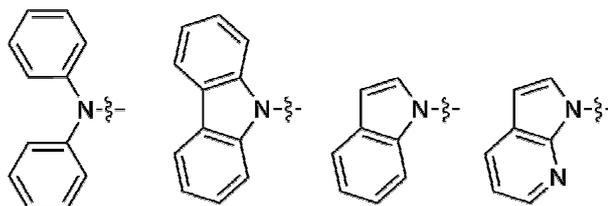
### Akzeptorgruppen



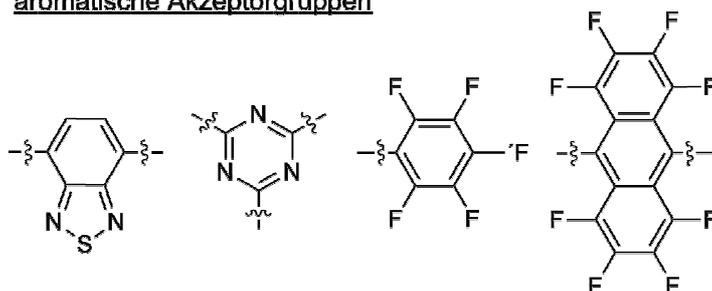
**Abb. B7:** Donor- und Akzeptorgruppen

Auf Grund der genannten Anwendungsfelder sind in den letzten Jahren zunehmend aromatische Donor- und Akzeptoreinheiten in den Mittelpunkt der Synthese gelangt. Deshalb findet man als Donoren häufig aromatische Amine, wie z.B. Diphenylamin<sup>[6]</sup>, Carbazol<sup>[6c, 7]</sup>, Indol<sup>[8]</sup> oder 7-Azaindol<sup>[9]</sup> und als Akzeptoren z.B. Benzothiadiazol<sup>[6a]</sup>, Triazin<sup>[10]</sup> oder fluorierte Aromaten wie Pentafluorbenzol<sup>[11]</sup> und Octafluoranthracen<sup>[12]</sup> (Abbildung B8).

### aromatische Donorgruppen



### aromatische Akzeptorgruppen



**Abb. B8:** Aromatische Donor und Akzeptorgruppen

Aus dieser Vielzahl an Bausteinen leiten sich beliebige Kombinationen von Donor-Akzeptor Verbindungen ab. Das prominenteste Beispiel aus der organischen Chemie ist dabei das *para*-Nitroanilin. Nitroanilin weist eine Hyperpolarisierbarkeit von  $\beta=34.5 \cdot 10^{-30}$  esu auf und dient als Standard-Vergleichssubstanz für alle Verbindungen, die auf ihre nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht werden.<sup>[13]</sup>



Abb. B9: *para*-Nitroanilin

Im Bereich der Forschung für OLEDs und organischen Solarzellen stößt man sowohl auf Di- und Triphenylaminobausteine als auch auf Carbazole, die in Polymere eingebettet werden. In dem folgenden Beispiel von LECLERC *et al.* sind Carbazol und Benzothiadiazol in einem Polymer kombiniert worden (Abbildung B10).<sup>[14]</sup>

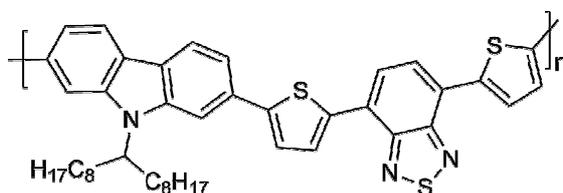


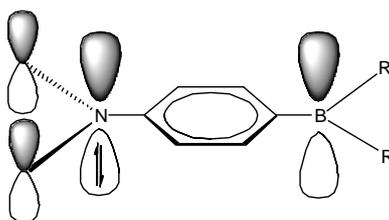
Abb. B10: Polymer mit Carbazol und Benzothiadiazol

Besonders interessante Akzeptorfunktionen stellen Substanzen mit dreifach-koodinierten Boratomen dar. Im folgenden Abschnitt soll das Potential und die Eigenschaften solcher funktioneller Gruppen erläutert werden.

### 3. Bor in Donor-Akzeptor Verbindungen

Verbindungen mit einem dreifach koordinierten Boratom sind auf Grund des unbesetzten  $p_z$ -Orbitals gute  $\pi$ -Elektronenakzeptoren. In diesen Substanzen liegt folglich das LUMO zu großen Teilen auf dem Boratom. Die unbesetzte Koordinationsstelle am Boratom bedingt, dessen hohe Lewisacidität. Um unerwünschte Reaktionen mit Nucleophilen zu unterbinden, werden sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie z.B. Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl), Triptyl (2,4,6-Triisopropylphenyl) oder Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl) am Boratom angefügt. Trotz der sterischen Abschirmung des Borzentrums wie z.B. in Dimesitylboranen können kleine Anionen, wie Fluorid oder Cyanid, Addukte bilden.

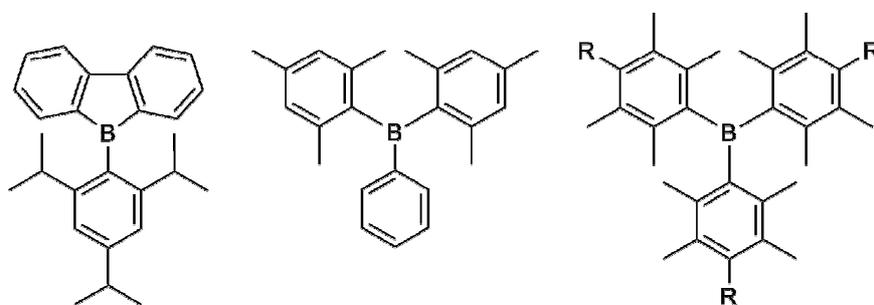
Für Verbindungen des Donor-Brücke-Akzeptor-Typs bieten sich Amine mit ihrem freien Elektronenpaar besonders gut als Donoren an. Durch das freie  $p_z$ -Orbital des Borzentrums wird über die Brücke dann eine  $\pi$ -Konjugation über das gesamte Molekül ermöglicht und somit eine optimale Kommunikation für einen Ladungstransfer (Abbildung B11) erreicht.



**Abb. B11:** Schematischer Aufbau von Donor-Brücke-Akzeptor Verbindungen mit Aminem als Donoren und dreifach koordiniertem Bor als Akzeptor

Die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des verbrückenden Systems mit dem unbesetzten  $2p_z$ -Orbital des Boratoms führt zu einer Absenkung des LUMO und damit zu einer Rotverschiebung der Absorption- und der Emissionsmaxima im Vergleich zu nichtkonjugierten Borverbindungen. Dadurch zeigen viele Verbindungen mit Borylsubstituenten am  $\pi$ -System bei Anregung mit UV-Licht eine Fluoreszenz. Diese Eigenschaft sorgt für ein gesteigertes Interesse an diesen Verbindungen für optoelektronische Anwendungen.

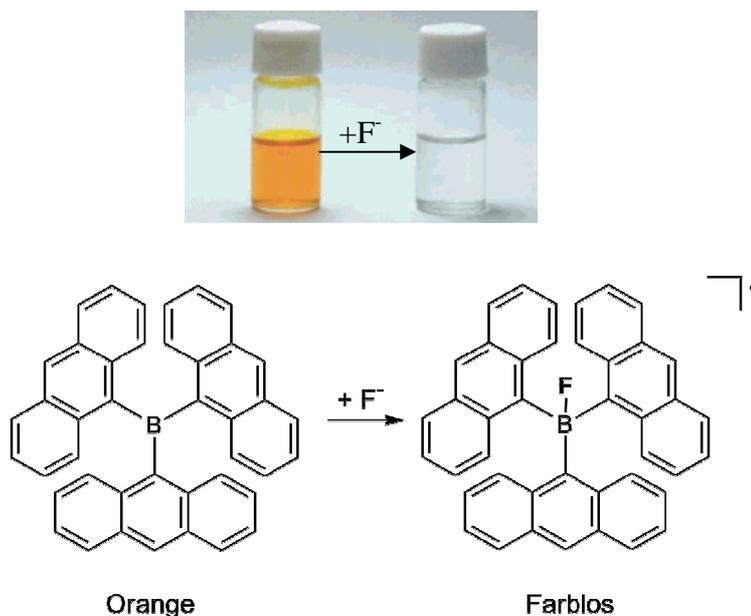
Am häufigsten werden Triarylborane als Akzeptoren verwendet, wobei mindestens ein sterisch anspruchsvoller Substituent das Boratom vor nucleophilen Angriffen schützt. In Abbildung B12 sind drei bekannte Beispiele aus der Literatur gezeigt.



**Abb. B12:** (Triisopropylphenyl)dibenzoborol<sup>[15]</sup>, Dimesitylphenylboran, Tridurylboran<sup>[16]</sup>

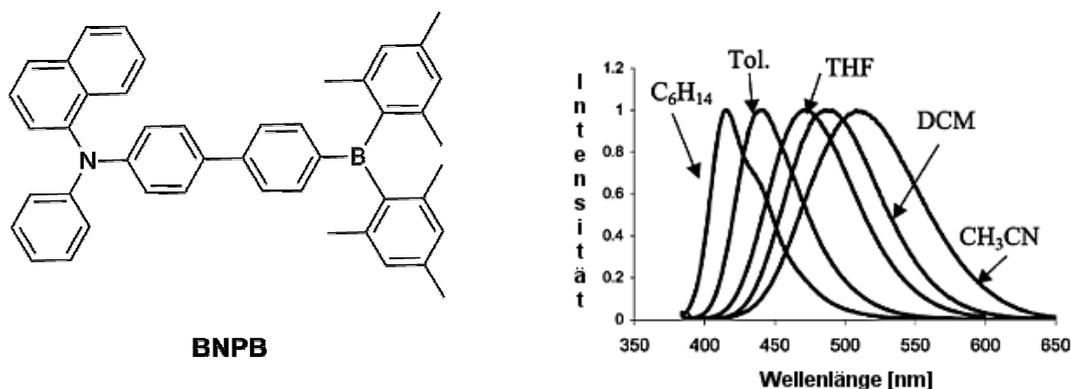
Auch in Trianthracylboran, das von YAMAGUCHI *et al.* synthetisiert und charakterisiert wurden, bieten die Anthracenylsubstituenten genügend sterischen Schutz vor nucleophilen Angriffen. Diese Verbindung hat in THF-Lösung ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=470$  nm, so dass die Lösung orange farbig ist. Bei Zugabe von Fluoridionen verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu  $\lambda_{\max}=406$  nm und die Lösung wird farblos. Diese Möglichkeit der Änderung der optischen Eigenschaften durch „kleine“ Nucleophile macht dreibindige Borverbindungen als potentielle Sensormaterialien interessant.<sup>[17]</sup>

## Theoretischer Hintergrund



**Abb. B13:** Änderung der Absorption von Trianthrylboran durch Reaktion mit Fluoridionen

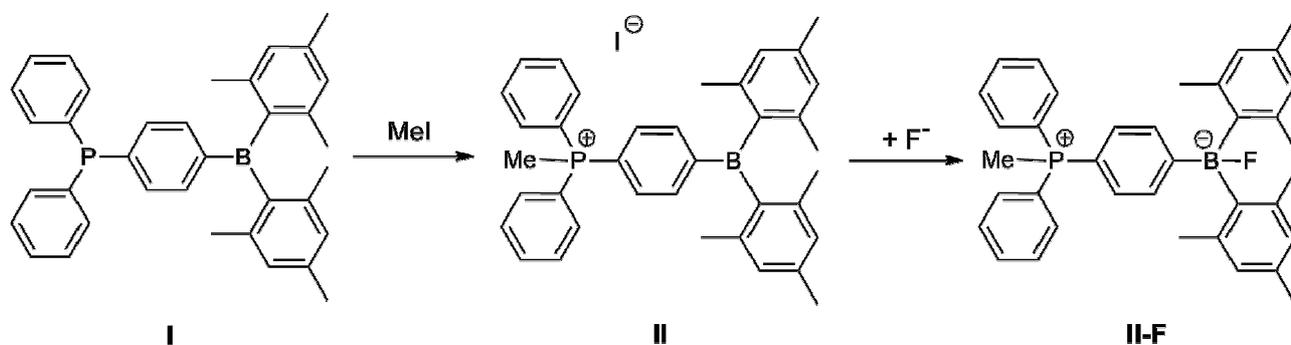
Donor-Akzeptor Verbindungen mit einer Triphenylamineinheit als Donor und der Dimesitylborylgruppe als Akzeptor zeigen deutlich höhere Fluoreszenzquantenausbeuten nach der Anregung durch UV-Licht, als ihre Grundkörper. Im folgenden Beispiel von WANG *et al.* ist die Dimesitylborylgruppe über ein Biphenylgerüst mit einem Naphthylphenylamin verknüpft. *p*-(1-Naphthylphenylamino)-4,4'-biphenyldimesitylboran (**BNPB**) emittiert in THF-Lösung im blauen Wellenlängenbereich und hat eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $\phi=0.95$ . Abbildung B14 zeigt die erwartete positive Solvatochromie der Emission für eine Donor-Akzeptor Verbindung. Darüber hinaus konnte **BNPB** auf Grund der guten filmbildenden Eigenschaften und der Fluoreszenz im Festkörper ( $\lambda_{\text{max,em.}}=451$  nm mit  $\phi=0.31$ ) in eine OLED als Emittor eingebettet werden.<sup>[18]</sup>



**Abb. B14:** *p*-(1-Naphthylphenylamino)-4,4'-biphenyldimesitylboran (**BNPB**),  
Emissionsspektren von **BNPB** in verschiedenen Lösungsmitteln

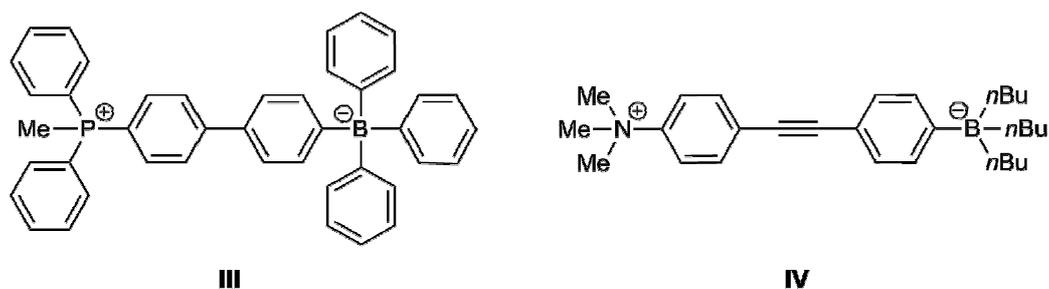
## Theoretischer Hintergrund

Als weitere aromatische Donorsysteme wurden Triphenylphosphine getestet, auch wenn bekannt ist, dass es nur schwache Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms und dem angrenzenden  $\pi$ -System gibt.<sup>[19]</sup> YAUN *et al.* veröffentlichten 1993 die Synthese von 4-(Diphenylphosphino)phenyl-dimesitylboran **I** und konnten spektroskopisch nur Indizien für einen Ladungstransfer vom freien Elektronenpaar des Stickstoffes zum Borzentrum finden.<sup>[20]</sup> Durch Alkylierung des Phosphinoborans **I** erhielten GABBAI *et al.* die ionische Verbindung **II**. Diese Verbindung bindet in Chloroformlösung selektiv Fluoridionen mit einer hohen Bindungskonstante ( $6.5(\pm 0.5) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ). Zusätzlich werden Fluoridionen auch in einem Methanol-Wasser-Gemisch (1:9 v/v) selektiv gebunden, wobei durch die Bildung des Fluoridkomplexes die Fluoreszenz gelöscht wird, was mit bloßem Auge zu beobachten ist.<sup>[21]</sup>



**Abb. B15:** Methylierung von (Diphenylphosphino)phenyl-dimesitylboran und Adduktbildung mit Fluoridionen

Weitere Beispiele aus dem Bereich der Donor-Akzeptor Systeme, in denen Boratome enthalten sind, kommen aus der Chemie tetrakoordinierter Borverbindungen. LEQUAN *et al.* synthetisierten ein zwitterionisches Salz (siehe Abbildung B16) bei dem ein Triphenylborat als Donor fungiert und über Biphenyl mit dem Methyltriphenylphosphonium-Akzeptor verbunden ist. Verbindung **III** weist eine ähnlich hohe Hyperpolarisierbarkeit wie *p*-Nitroanilin auf, ist allerdings gleichzeitig photoinstabil.<sup>[22]</sup>



**Abb. B16:** Donor-Akzeptor Verbindungen mit vierfach koordinierten Boratomen als Donorfunktionalität

## Theoretischer Hintergrund

Eine ähnliche zwitterionische Verbindung **IV**, in welcher der Donor ein Tetra-*n*-butylborat und der Akzeptor ein Trimethylammonium-Zentrum ist, charakterisierten LAMBERT *et al.* (siehe Abbildung B16). Dieses System eignet sich auf Grund der Transparenz und der hohen Hyperpolarisierbarkeit von  $\beta=3250 \cdot 10^{-48}$  esu hervorragend für die Anwendung in der nichtlinearen Optik. Des Weiteren sollte das große Dipolmoment im Grundzustand sich auf die Ausrichtung der Moleküle in einem Polymerfilm auswirken und eine Optimierung der NLO Eigenschaften erlauben.<sup>[23]</sup>

In der Literatur wird 2009 von WEBER *et al.* erstmalig von einer Donorgruppe mit einem dreifachkoordinierten Boratom berichtet.<sup>[24]</sup> Dabei handelt es sich um Benzodiazaborole, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Hierbei werden die Synthesen und Eigenschaften dargelegt und abschließend einige aktuelle Beispiele aus den Donor-Akzeptor Verbindungen mit Beteiligung der Benzodiazaborole präsentiert.

### 4. Bor-Stickstoff-Heterocyclen

Das Grundgerüst der Benzodiazaborole bildet der fünfgliedrige Bor-Stickstoff Heterocyclen, das Diazaborol. Dieser Heterocyclen leitet sich vom isoelektronischen Pyrrol **VI** ab. Ersetzt man im Pyrrol das Stickstoffatom durch ein Boratom, so erhält man das Borol **V**. Durch Substitution einer C-C Doppelbindung durch eine B-N Bindung, gelangt man vom Pyrrol zum 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2-diazaborol.

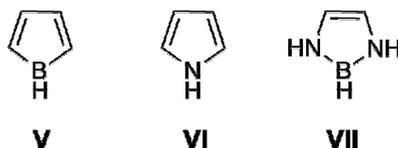


Abb. B17: Borol **V**, Pyrrol **VI** und Diazaborol **VII**

Die Synthese des ersten Diazaborol-Derivates **IX** gelang MERRIAM und NIEDENZU durch die katalytische Dehydrierung des Diazaborolidins **VIII**.<sup>[25]</sup> Diese katalytische Hydrierung setzt allerdings voraus, dass die gesättigte Vorstufe zugänglich ist und das Produkt unter den Reaktionsbedingungen nicht zersetzt wird.

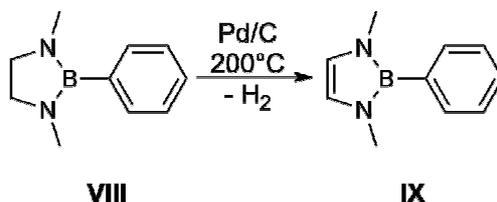
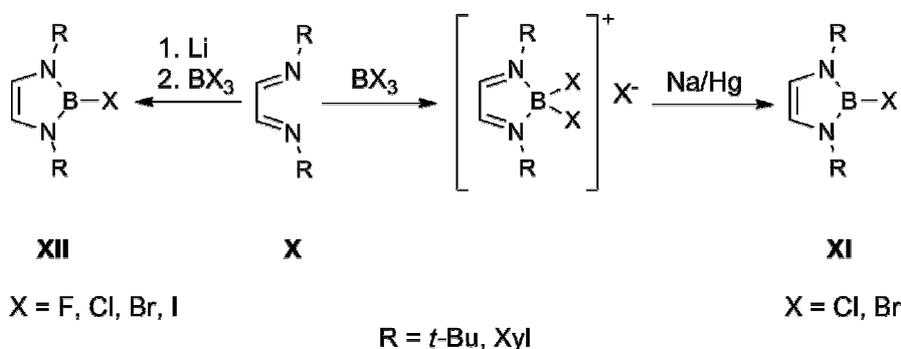


Abb. B18: Synthese des ersten Diazaborols **IX**

## Theoretischer Hintergrund

Nahezu gleichzeitig veröffentlichten WEBER und SCHMID eine alternative Synthese, bei der zunächst ein 1,4-Diazabutadien mit Methylidibromboran ein Boroliumsalz liefert, welches anschließend mit Natriumamalgam zum Diazaborol reduziert wird.<sup>[26]</sup> Die Synthesestrategie, 1,4-Diazabutadiene **X** in Boroliumsalze zu überführen und anschließend mit Natriumamalgam zu reduzieren, ließ sich auch mit Bortrihalogeniden durchführen, so dass Diazaborole **XI** mit einem Halogenatom als gute Abgangsgruppe am Borzentrum synthetisiert werden konnten.

Eine dritte Syntheseroute, die ebenfalls von WEBER *et al.* beschrieben wurde, führt über die zweifache Reduktion eines Diazabutadien mit elementarem Lithium und anschließender Reaktion mit Bortrihalogeniden zu den 2-Halogendiazaborolen **XII**. Diese Reaktionssequenz ermöglicht auch die Synthese von 2-Fluor- und 2-Ioddiazaborolen.<sup>[27]</sup>

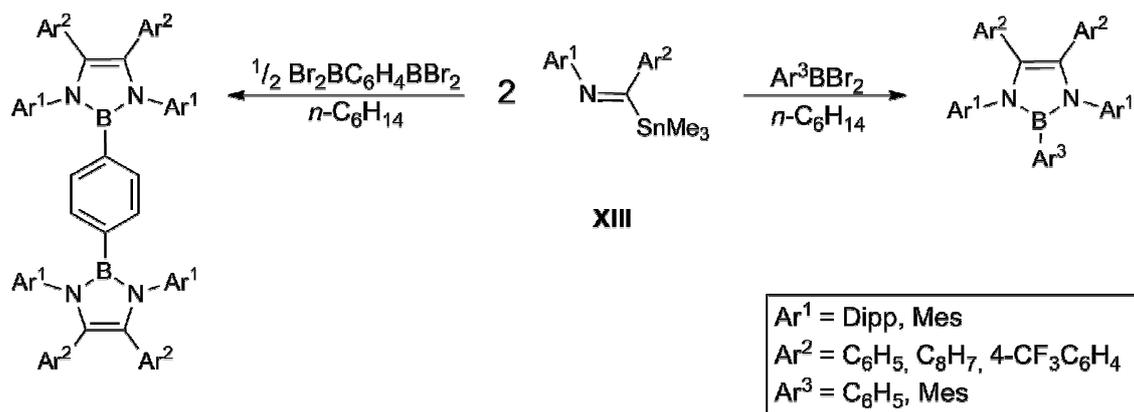


**Abb. B19:** Synthesewege zu 1,3,2-Diazaborolen

Die 2-Halogendiazaborole wurden in der Folgezeit auf ihre Reaktivität und auf ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Substitution am Boratom ist durch die gute Abgangsgruppe, das Halogenatom, erst vielfältig nutzbar geworden.<sup>[27-28]</sup>

Ein ganz neuer Syntheseansatz von CUI *et al.* verwendet Imidoystannane, die in einem Verhältnis zwei zu eins mit Dibromphenylboranen umgesetzt werden. Dabei bildet sich in einem Reaktionsschritt der fünfgliedrige Heterocyclus mit unterschiedlichen Arylgruppen an den Stickstoffatomen und an den Kohlenstoffatomen der C-C Doppelbindung. Die so erhaltenen Verbindungen waren bisher nicht zugänglich und zeigen in Lösung und im Festkörper interessante photophysikalische Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind von dem sterischen anspruch der Substituenten an der C-C Doppelbindung des Benzodiazaboroles abhängig.<sup>[29]</sup>

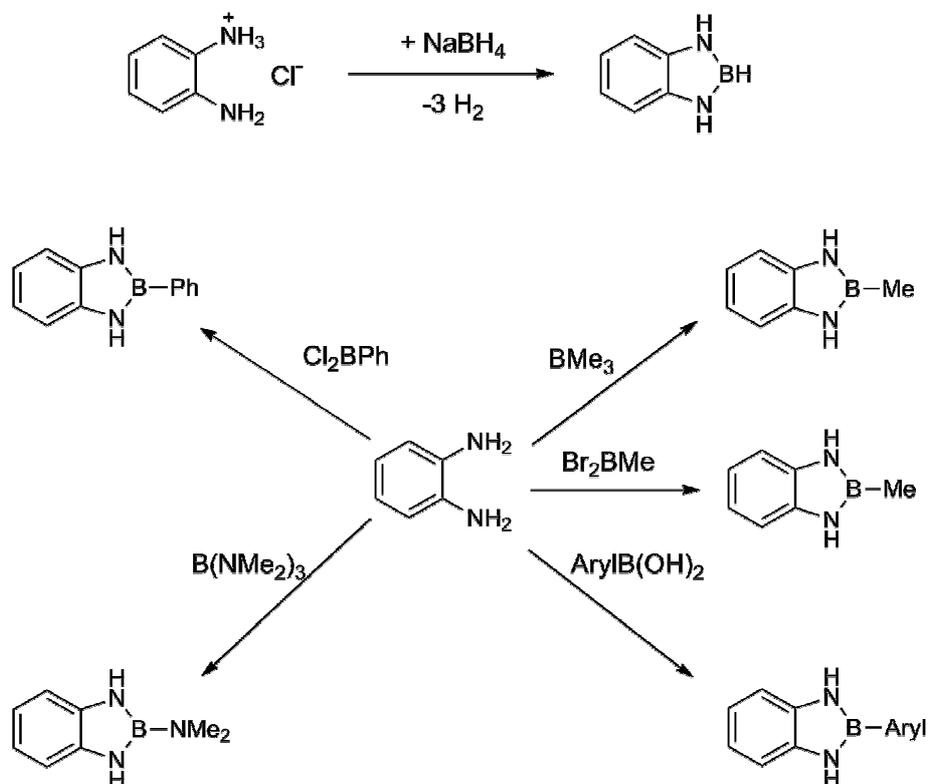
## Theoretischer Hintergrund



**Abb. B20:** Synthese von Diazaborolen aus Imidoystannanen durch Reaktion mit Phenyldibromboranen

Aber nicht erst CUI hat sich damit beschäftigt, die C-C-Doppelbindung in diesen Ringen zu substituieren. GOUBEAU synthetisierte bereits 1964 das erste 1,3,2-Benzodiazaborol durch die Reaktion von *o*-Phenylendiaminhydrochlorid mit Natriumborhydrid.<sup>[30]</sup>

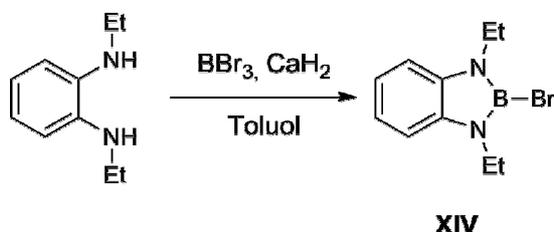
Durch Cyclokondensationen von *o*-Phenylendiamin mit Dichlorphenylboran,<sup>[31]</sup> Trimethylboran,<sup>[32]</sup> Tris(dimethylamino)boran,<sup>[33]</sup> Arylboronsäuren<sup>[34]</sup> sowie Dibrommethylboran in Gegenwart von Natriumhydrid<sup>[35]</sup> konnten weitere 1,3,2-Benzodiazaborole dargestellt werden.



**Abb. B21:** Synthesen von 1,3,2-Benzodiazaborolen

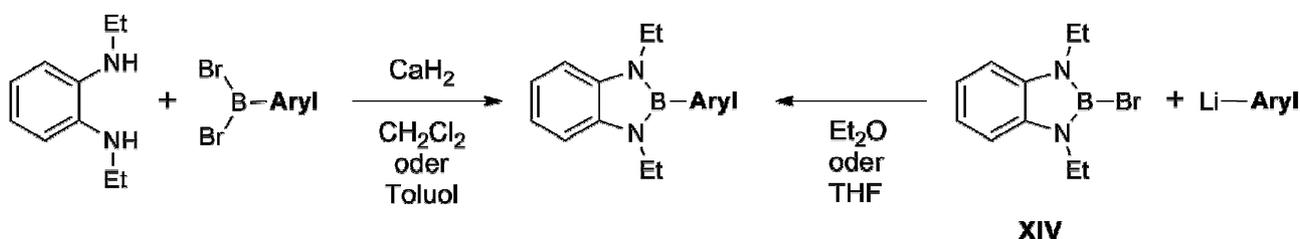
## Theoretischer Hintergrund

Um den Zugang zu 1,3,2-Benzodiazaborol-Derivaten, welche am Boratom substituierbar sind, zu erleichtern, wurde 2001 von WEBER und WARTIG eine Synthese zu 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol vorgestellt (Abbildung B22).<sup>[28b]</sup> Auch hier fungiert das Halogenatom am Borzentrum als gute Abgangsgruppe und erlaubt eine Vielzahl von Substitutionsreaktionen.<sup>[28b, 36]</sup>



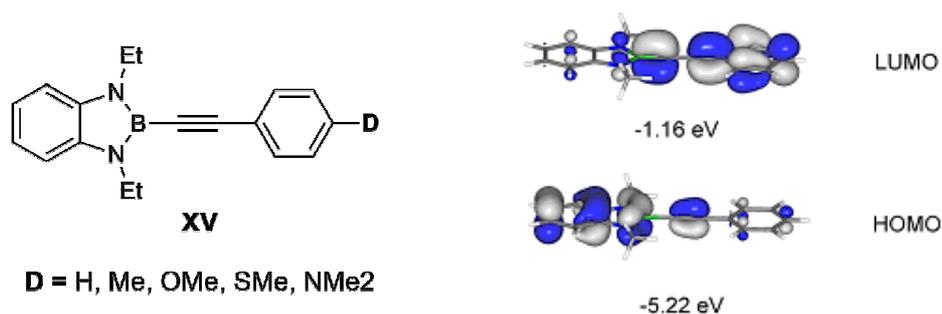
**Abb. B22:** Synthese von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **XIV**

Der Schwerpunkt der Arbeitsgruppe von Prof. Weber war anschließend darauf ausgerichtet, verschiedene  $\pi$ -Systeme als Substituenten am Boratom einzuführen und die erhaltenen Substanzen elektrochemisch und photophysikalisch zu charakterisieren. Um zu den gewünschten Systemen zu gelangen, wurden zwei Synthesewege beschrieben. Zum Einen wurden Lithium- oder Magnesiumorganyle mit dem Benzodiazaborol **XIV** zur Reaktion gebracht und zum Anderen wurde eine Cyclokondensation von Dibromborylarenen in Gegenwart einer Hilfsbase mit *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin durchgeführt.<sup>[24, 28e, 37]</sup>



**Abb. B23:** Zwei Syntheserouten zu 2-Aryl-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborolen

Im Rahmen dieses Forschungsschwerpunktes sind unter anderem arylethynylsubstituierte Benzodiazaborole **XV** synthetisiert worden, die in der *para*-Position am Ring Gruppen unterschiedlicher Donorstärke tragen. Durch quantenmechanische Rechnungen an diesen Verbindungen wurde festgestellt, dass das HOMO hauptsächlich auf der Benzodiazaborol-Einheit lokalisiert ist, wohingegen die  $\pi$ -Systeme den größten Anteil am LUMO haben, wie am Beispiel der Verbindung mit einem Wasserstoffatom in *para*-Position in Abbildung 24 gezeigt ist.<sup>[24]</sup>

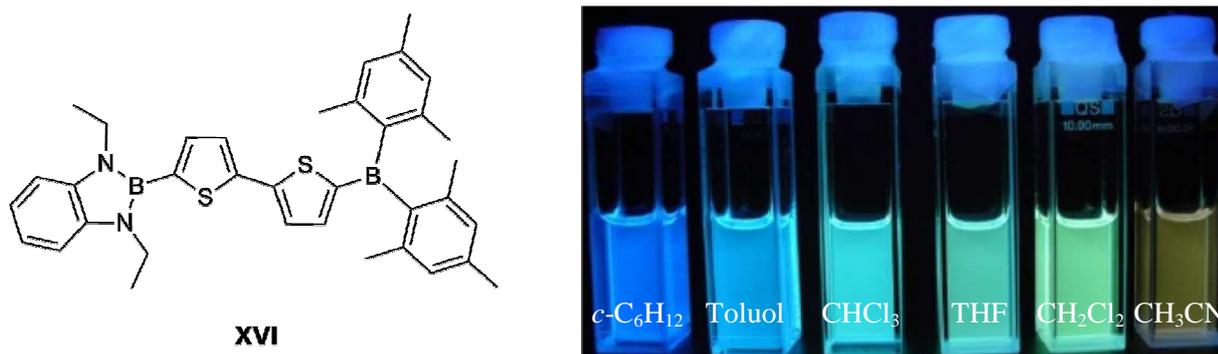


**Abb. B24:** 2-Arylethynyl-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole **XV** (links), Orbitallagen von 2-Phenyl-ethynyl-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol

Diese Beobachtungen wurden anschließend in vielen weiteren  $\pi$ -Systemen mit Benzodiazaborolresten bestätigt. Als Resultat aus diesen quantenmechanischen Berechnungen ist festzuhalten, dass sich das Benzodiazaborol in der Regel wie ein  $\pi$ -Elektronendonator verhält, obwohl im Zentrum ein dreifachkoordiniertes Boratom vorliegt. Die Donorstärke der Benzodiazaboroleinheit liegt dabei zwischen der einer Methoxy- und einer Dimethylaminogruppe.<sup>[24, 38]</sup>

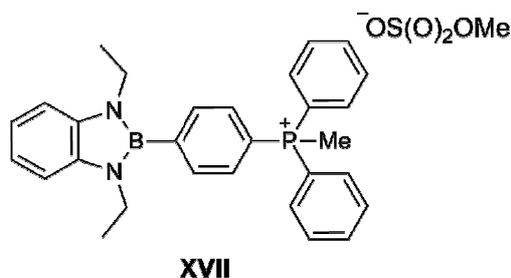
Diese Erkenntnis hat in der Folge zur Synthese von Donor-Akzeptor Verbindungen geführt, welche eine Benzodiazaboroleinheit als Donor verwenden und bei denen der Akzeptor variiert wurde.

WEBER und EICKHOFF veröffentlichten 2012 Verbindungen, in denen sowohl der Donor, als auch der Akzeptor ein dreifachkoordiniertes Boratom enthielten. Als Akzeptor wurde hier die Dimesitylborylgruppe verwendet, die u.a. über eine Dithiophen-Brückeneinheit mit der 1,3-Diethyl-1,3,2-benzodiazaborolylgruppe verknüpft wurde (siehe Abbildung B25). Die Verbindung **XVI** zeigt in THF-Lösung eine intensive Fluoreszenz im grünen Wellenlängenbereich, eine hohe Stokes-Verschiebung von  $5500\text{ cm}^{-1}$  und eine solvatochrome Verschiebung durch Wechsel des Lösungsmittels vom unpolaren Cyclohexan zum polaren THF von  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Die deutliche Lösungsmittelabhängigkeit der Emission (Abbildung B25) von Verbindung **XVI** ist ein Beweis für einen polaren angeregten Zustand. Mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen konnte die Ladungsverschiebung von der Benzodiazaboroleinheit zur Dimesitylborylgruppe untermauert werden. Weitere photophysikalische Experimente zeigten, dass durch Zugabe von Fluoridionen das Boratom der Dimesitylborylgruppe komplexiert und somit der Ladungstransfer unterbunden wird.<sup>[38c, 38f, 39]</sup>



**Abb. B25:** Lumineszenz der Donor-Akzeptor Verbindung **XVI** in verschiedenen Lösungsmitteln

Als weiterer Akzeptor ist von WEBER und KUHTZ eine Methyltriphenylphosphoniumzentrum der Diazaboroleinheit gegenüber gestellt worden (Abbildung B26). Die photophysikalischen Eigenschaften von Verbindung **XVII** einschließlich der Solvatochromie deuten ebenfalls auf einen polaren angeregten Zustand hin. Dabei sollte das Dipolmoment des angeregten Zustandes dem Dipolmoment des Grundzustandes entgegen gerichtet sein. Auf Grund der Photolabilität von **XVII** und ihrer Unlöslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln konnten allerdings keine verlässlichen Erkenntnisse zur Natur des Systems aus den photophysikalischen Experimenten gezogen werden.<sup>[38d, 40]</sup>



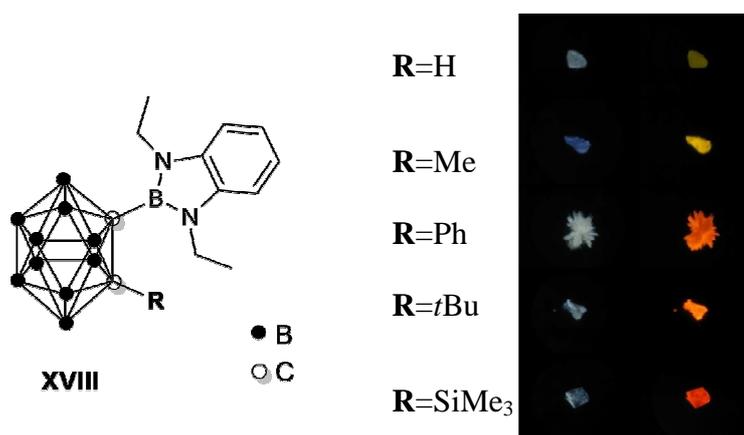
**Abb. B26:** [4-(Methyldiphenylphosphonio)-1-(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborol-2'-yl)-benzol]-monomethylsulfat **XVII**

Eine gänzlich andere Akzeptorgruppe stellen die Dicarba-*closo*-dodecaborane dar, bei denen die zwölf Gerüstatome durch Mehrzentrenbindungen zusammengehalten werden. Weil es sich bei diesen Clusterverbindungen um Elektronenmangelverbindungen handelt, führten WEBER und KAHLERT diese in Verbindungen in Benzodiazaborolen ein.<sup>[41]</sup> Die beiden CH-Gruppen innerhalb des Clusters tragen acide Protonen, die leicht zu substituieren sind. Bei den umfassenden Untersuchungen im Rahmen der Promotion von KAHLERT zeigten die *ortho*-

## Theoretischer Hintergrund

Carborane in Lösung und im Festkörper sehr interessante photophysikalische Eigenschaften. Die Verbindungen haben extrem langwellig verschobene Emissionsmaxima (bis hin zu  $\lambda_{\text{max,Em.}}=630$  nm in Cyclohexan), was gleichzeitig zu sehr großen Stokes-Verschiebungen von bis zu  $21000\text{ cm}^{-1}$  führt. Diese Erkenntnisse waren Hinweise auf deutliche geometrische Veränderungen bei der Anregung mit UV-Licht. Mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die optische Anregung dazu führt, dass die C-C Bindung im Cluster sehr stark aufgeweitet wird und diese geometrische Relaxation die Ursache für die großen Stokes-Verschiebungen darstellt.

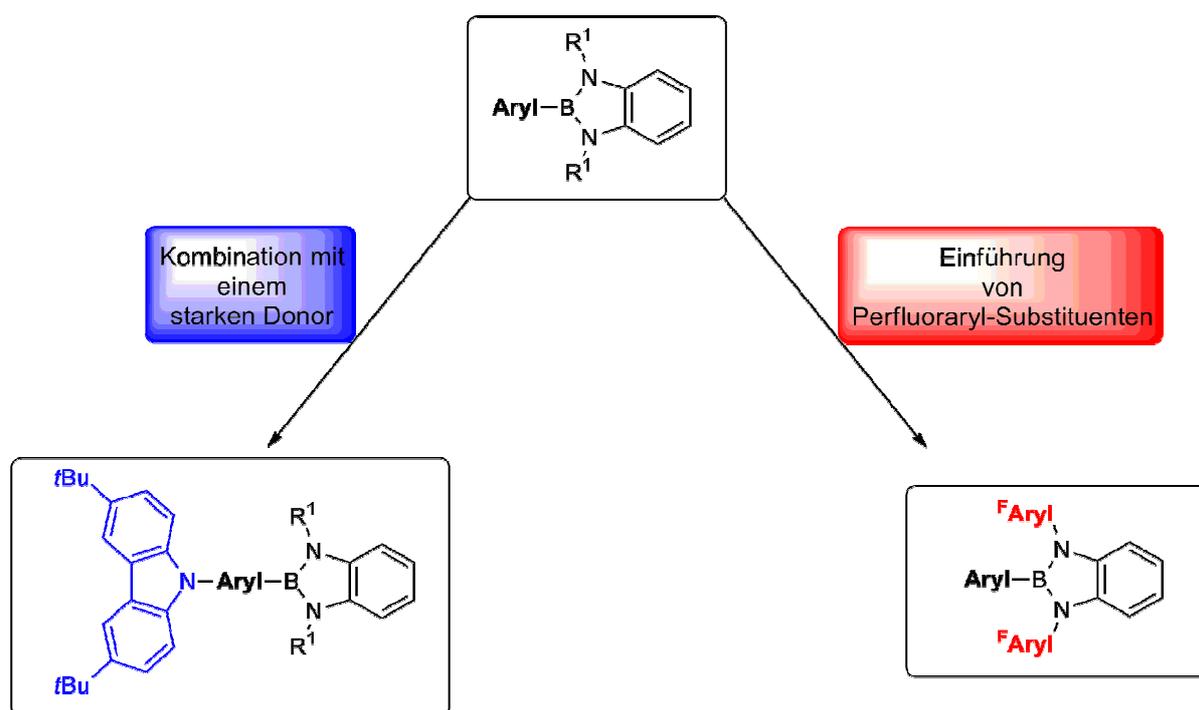
Des Weiteren deuten die großen solvatochromen Verschiebungen von ca.  $2500\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Dichlormethan auf einen Ladungstransfer vom Benzodiazaborol auf den Carborankäfig hin. Abbildung B27 zeigt eine Auswahl an C-Benzodiazaborolyl-*o*-carboranen, sowie eine Photographie der Festkörperemissionen der ausgewählten Verbindungen.<sup>[38e, 42]</sup>



**Abb. B27:** C-Benzodiazaborolyl-*o*-carborane XVIII und Photographie der Festkörperemissionen (links ohne und rechts mit Bestrahlung durch UV-Licht)

## C. Aufgabenstellung

In den Donor-Akzeptor Verbindungen vorheriger Arbeiten wurden Benzodiazaborole, unabhängig von den Substituenten an den Stickstoffatomen des B-N Heterocyclus, als  $\pi$ -Elektronendonoren eingesetzt. Es ist bisher kein Fall bekannt, in dem sich der Benzodiazaborolbaustein wie ein Akzeptor verhält. In dieser Arbeit wird eine Umwandlung bzw. „Umpolung“ der Benzodiazaborole in Akzeptoreinheiten angestrebt. Hierzu werden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt (Abbildung C1).



**Abb. C1:** Strategien zur „Umpolung“ von Benzodiazaborolen

Zum einen kann eine „Umpolung“ der Benzodiazaborole erzwungen werden, indem ein starker Elektronendonator der Benzodiazaboroleinheit gegenüber gestellt wird. Der starke Donor soll bei der Anregung einen hohen „elektronischen Druck“ erzeugen, so dass die Benzodiazaborolgruppe die Elektronendichte aufnimmt. In dieser Arbeit wird die Carbazoleinheit als starker Donor verwendet, weil diese Gruppe zusätzlich zu dem freien Elektronenpaar am Stickstoff über ein ausgedehntes  $\pi$ -konjugiertes System verfügt, wodurch der „elektronische Druck“ vergrößert wird. Darüber hinaus sollen ausgedehnte  $\pi$ -Elektronensysteme als Brücken zwischen den funktionellen Gruppen eingefügt und deren Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Zur Einschätzung der Akzeptorfähigkeit von Benzodiazaborolen sollen zusätzlich Carbazolsysteme mit einer

## Aufgabenstellung

---

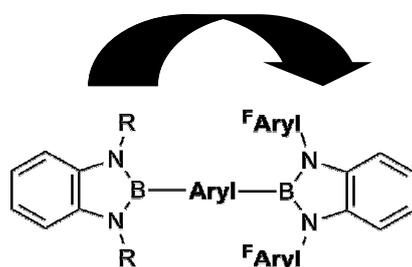
Dimesitylborylgruppe verknüpft werden. Diese Gruppe ist das Paradebeispiel für einen borbasierten Akzeptor, so dass gleichzeitig die Carbazoleinheiten in ihrer Funktion als Elektronendonoren validiert werden können.

Bei der zweiten Strategie zur „Umwandlung“ des Benzodiazaborolgerüsts in einen Akzeptor, soll der Einfluss von Perfluorarylstsubstituenten untersucht werden. Bisher sind verschiedene Substituenten an die Stickstoffatomen der Benzodiazaborole geknüpft worden, wobei die sterische Abschirmung des Borzentrums im Vordergrund stand. Der elektronische Einfluss der Substituenten ist bisher kaum untersucht und in allen literaturbekannten Beispielen wird keine signifikante Änderung der Donoreigenschaften beobachtet. Perfluorarylstsubstituenten können durch ihren negativen induktiven Effekt Elektronendichte aus dem B-N Heterocyclus abziehen und so die Lewisacidität am Borzentrum erhöhen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist somit, durch die Bindung von Perfluorarylstsubstituenten an die Stickstoffatome des Heterocyclus neue Benzodiazaborole zu synthetisieren und als Bausteine in Donor-Akzeptor Systemen zu etablieren. Der Substituenteneinfluss und die damit einhergehende Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften sollen untersucht werden.

Eine Kombination der neuen 1,3-Diperfluoraryl-1,3,2-benzodiazaborole mit den Carbazolderivaten aus dem ersten Teil dieser Arbeit soll zeigen, wie stark die Akzeptoreigenschaften im Vergleich mit den bekannten Benzodiazaborolen und den Dimesitylboranen ausgeprägt sind.

Abschließend stellt sich die Frage nach Donor-Akzeptor Verbindungen, in denen beide funktionellen Gruppen aus dem Bereich der Benzodiazaborole stammen (Abbildung C2). Die Beantwortung dieser Frage soll den Abschluss dieser Arbeit darstellen.



**Abb. C2:** Donor-Akzeptor Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Benzodiazaborolen

# D. Ergebnisse und Diskussion

## 1. Synthese und Charakterisierung von Donor-( $\pi$ -Brücke)-Akzeptor Verbindungen mit dreifachkoordiniertem Boratom

Carbazole bieten sich durch ihr ausgedehntes  $\pi$ -System im Zusammenhang mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatom als optimale Bausteine für Donor-Akzeptor Verbindungen an. Des Weiteren ist die Funktionalisierung am Stickstoffatom synthetisch leicht durchführbar.

Die direkte Kombination von Carbazol mit Benzodiazaborolen könnte je nach sterischem Anspruch an den Stickstoffatomen des Benzodiazaboroles zu einer Verdrillung der funktionellen Gruppen führen. Deshalb sind nicht nur die direkte Verknüpfung von Carbazolen mit Benzodiazaborolen von Interesse, sondern auch die verbrückten  $\pi$ -Systeme. Ausgedehnte  $\pi$ -konjugierte Systeme sollten gegenüber den direkt verknüpften Verbindungen zu einer Optimierung der photophysikalischen Eigenschaften führen.

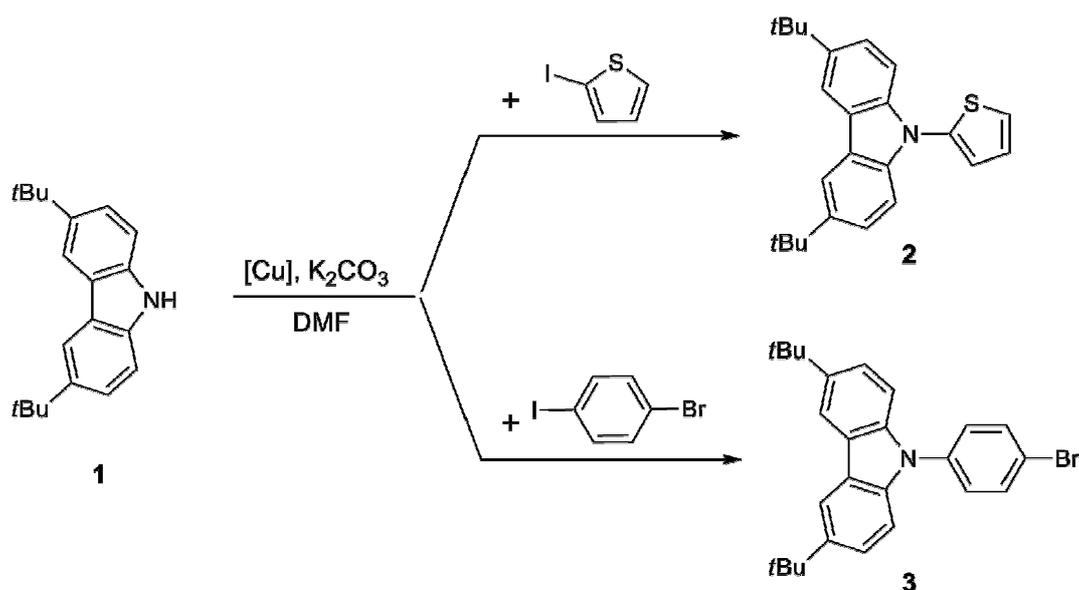
Als  $\pi$ -Brücken dienen hierbei Phenylen und Thiophendiylmotive, da diese zum Einen unterschiedliche elektronische Eigenschaften mitbringen und zum Anderen im Zusammenhang mit Benzodiazaborolen schon präzise analysiert worden sind.<sup>[24, 39-40]</sup>

Zunächst wird die Synthese der Vorstufen beschrieben, bevor verschiedene Funktionen mit dreifachkoordinierten Boratomen im letzten Syntheseschritt eingefügt werden.

### 1.1. Synthese der Vorstufen

Carbazole, die in den 3,6-Positionen Alkylsubstituenten tragen, weisen eine deutlich bessere Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln auf. Deswegen wird hier stets das 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol als Ausgangsverbindung verwendet, welches bequem durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Carbazol mit *tert*-Butylchlorid zugänglich ist.<sup>[43]</sup>

Mittels einer von Kupferpulver katalysierten Kupplung von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol **1** mit 1-Brom-4-iodbenzol bzw. mit 2-Iodthiophen können die gewünschten Carbazol-derivate Verbindungen **2** und **3** synthetisiert werden (Abbildung D1). Die Synthesen sind an eine Versuchsvorschrift von M. Herm angelehnt, wobei die Ansatzgrößen und die Aufarbeitung leicht verändert worden sind.<sup>[44]</sup> So werden die Rohprodukte mit Diethylether extrahiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden die Produkte mit Cyclohexan über Kieselgel filtriert, wobei Verbindungen **2** und **3** als farblose Feststoffe in Ausbeuten zwischen 65-73% analysenrein isoliert werden.

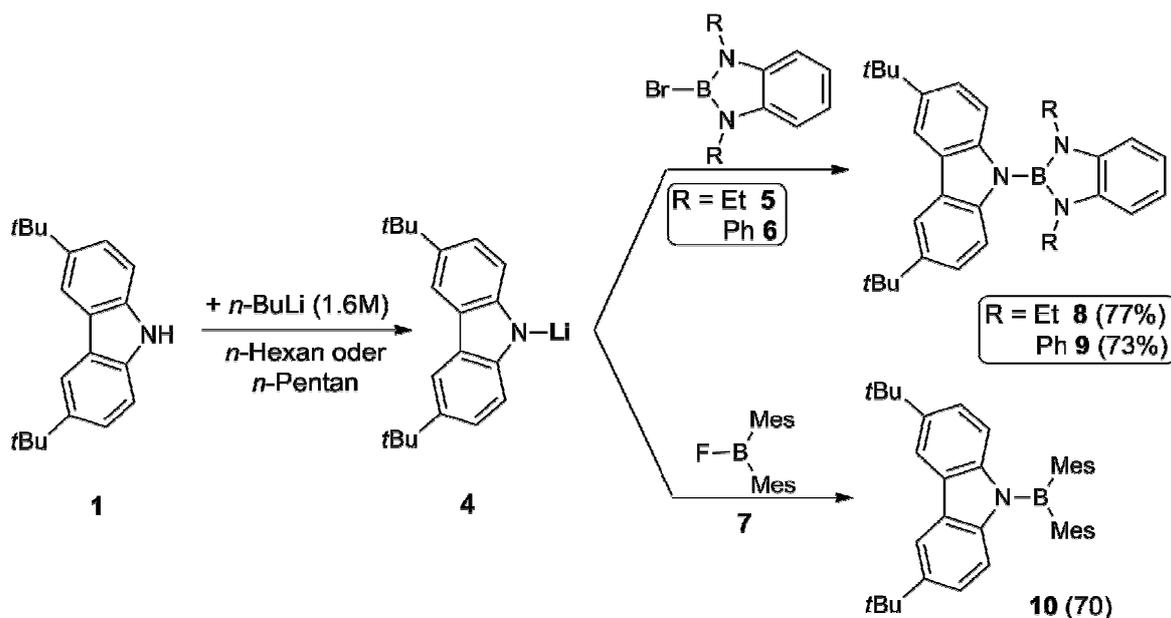


**Abb. D1:** Synthese von 3,6-Di-*tert*-butyl-*N*-(2-thienyl)-carbazol **2** und 1-Brom-4-(3,6-di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)-benzol **3**

Diese beiden Vorstufen eignen sich zur weiteren Synthese, weil Verbindung **2** in 5-Position und Verbindung **3** in der 4-Position leicht zu funktionalisieren sind.

## 1.2. Synthese von Carbazolylborane 8-10

Als erstes wurden die Donor-Akzeptor Verbindungen dargestellt, bei denen die funktionellen Gruppen direkt verbunden sind.



**Abb. D2:** Reaktionen von Lithiumcarbazolid **4** mit den Benzodiazaborolen **5** und **6**, bzw. Dimesitylfluorboran **7**

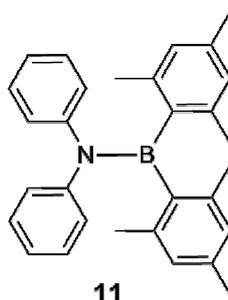
Die Synthese erfolgt ausgehend von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol **1**, das in *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan mit einer Lösung von *n*-Butyllithium (in *n*-Hexan) deprotoniert wird. Dabei fällt Lithiumcarbazolid **4** aus, welches direkt mit *n*-Hexanlösungen von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **5**, 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiaza-borol **6** oder Dimesitylfluorboran **7** zur Reaktion gebracht wird (Abbildung 2). Nach Reaktionszeiten von ca. 12-16 Stunden werden die entstandenen Salze abfiltriert und die Rohprodukte aus unpolaren Lösungsmitteln umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man **8** und **9** als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 73-77%.

3,6-Di-*tert*-butyl-*N*-(dimesitylboryl)carbazol **10** wird wässrig aufgearbeitet und durch Filtrieren über Kieselgel und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan bei 4°C in Form farbloser Kristalle in 70% Ausbeute gewonnen.

### 1.2.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der Carbazolyborane 8-10

Die Verbindungen **8** und **9** sind farblose Feststoffe, die sich bei Kontakt mit Luft bzw. Luftfeuchtigkeit nach einiger Zeit verfärben. Diese Verfärbungen sind erste Anzeichen der Zersetzung und bleiben unter Inertgasbedingungen aus, so dass die Verbindungen unbegrenzt haltbar sind. Die Carbazole **8** und **9** sind bereits von A. L. Raza in ihrer Diplomarbeit untersucht worden. Nach der erneuten Synthese, im Rahmen dieser Arbeit, konnten beide Verbindungen durch Kristallisation aus *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan in einer höheren Reinheit gewonnen werden.<sup>[45]</sup> Von Verbindung **8** wurden Einkristalle aus *n*-Pentan bei -20°C für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet (Abbildung D5).

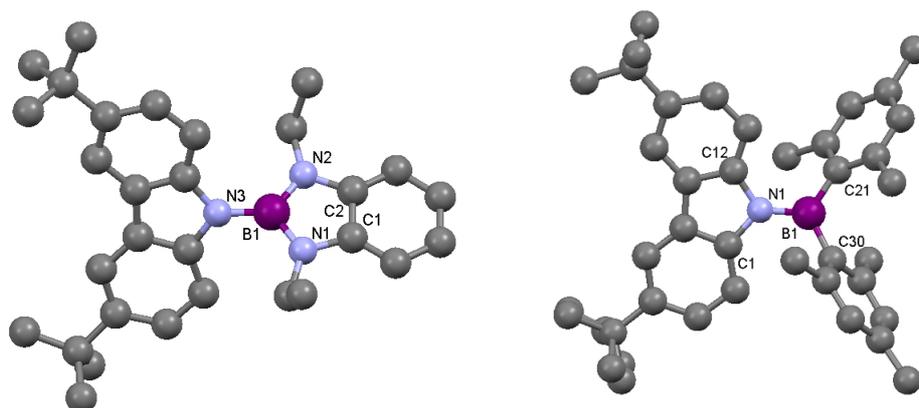
Verbindung **10** ist gegenüber Luft und Feuchtigkeit inert und zeigt auch nach Monaten keinerlei Zersetzung. Sie ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.



**Abb. D4:** Diphenylamino-dimesitylboran **11**

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum von **10** ist ein Signal bei  $\delta=51$  ppm zu beobachten. Dieser Wert ist mit der chemischen Verschiebung von Diphenylamino-dimesitylboran **11** bei  $\delta=49.5$  ppm vergleichbar (Abbildung D4).<sup>[46]</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR Signale für die Methyl- und die aromatischen Protonen der Mesitylgruppen sind von Verbindungen **10** und **11** nahezu identisch. Das Stickstoffatom hat somit einen deutlichen Einfluss auf die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen, vergleicht man diese mit Dimesitylboryl-thienyl- bzw. phenyl-substituierten Benzodiazaborolen.<sup>[38c]</sup> Diese Dimesitylborylarene, wie z.B. 4-Bromphenyldimesitylboran, zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung für das  $^{11}\text{B}$ -Signal ( $\delta=74.2$  ppm), was auf den höheren Elektronenmangel am Borzentrum zurückzuführen ist.<sup>[47]</sup>

Ob das freie Elektronenpaar am Stickstoff und das leere  $p_z$ -Orbital am Borzentrum eine Doppelbindung, wie z.B. in Aminoboranen, ausbilden, wurde anhand von Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **8** und **10** untersucht. Abbildung D5 zeigt die Einkristallstrukturen von **8** und **10**.



**Abb. D5:** Einkristallstrukturen von Verbindung **8** (links) und Verbindung **10** (rechts)

Carbazolyl-benzodiazaborol **8** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$ , wobei sich in der asymmetrischen Einheit vier unterschiedliche Moleküle befinden. Der Unterschied besteht vor allem in der Orientierung der Ringebenen zueinander zueinander. Da die Bindungslängen sich nicht signifikant unterscheiden, ist hier nur ein Molekül dargestellt und in der Folge werden ausgesuchte Einzel- oder auch Mittelwerte diskutiert. Verbindung **10** kristallisiert aus einer *n*-Pentanlösung bei  $4^\circ\text{C}$  in der Raumgruppe  $C2/c$  und weist eine Fehlordnung bei einer *tert*-Butylgruppe am Carbazolteil auf. Tabelle 1 zeigt alle wichtigen Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **8** und **10**.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **8** und **10**

	<b>8</b>		<b>10</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-N(1)	1.438(6)		
	B(1)-N(2)	1.422(5)		
	B(1)-N(3)	1.457(5)	B(1)-N(1)	1.440(3)
	N(1)-C(1)	1.399(5)	B(1)-C(21)	1.578(3)
	N(2)-C(2)	1.406(5)	B(1)-C(30)	1.577(3)
	C(1)-C(2)	1.415(6)		
	N(3)-C(11)	1.404(5)	N(1)-C(1)	1.422(3)
	N(3)-C(22)	1.402(5)	N(1)-C(12)	1.427(3)
<b>Torsionswinkel</b> [°]	N(1)-B(1)-N(3)-C(22)	81.8-128.1	C(30)-B(1)-N(1)-C(12)	153.9
	N(2)-B(1)-N(3)-C(11)	74.5-120.8	C(21)-B(1)-N(1)-C(1)	150.5
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	55.9-77.7		28.2	

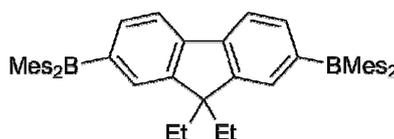
Die Benzodiazaborolygruppe und die Carbazoleinheit in **8** sind beide planar und weisen Interplanarwinkel von 55.9° bis 77.7° auf. Dabei sind die Winkel in je zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit sehr ähnlich (I und III mit 55.9° und 57.2°, bzw. II und IV mit 75.5° und 77.7°). Das bedeutet, dass die Verdrillung der beiden Ebenen aufgrund der sterischen Hinderung stark ausgeprägt ist und keine optimale  $\pi$ -Konjugation erlaubt. Die Bindungslänge zwischen B(1) und N(3) ist ebenfalls relativ lang mit 1.457(5)-1.472(6) Å [im Mittel 1.468(6) Å] im Vergleich zu sterisch ungehinderten Aminoboranen die eine B-N Bindungslänge von ca. 1.41 Å aufweisen. In (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B=N(*i*Pr)<sub>2</sub> ist die B-N Bindung sogar auf 1.37(1) Å verkürzt. Die endocyclischen B(1)-N(1) bzw. B(1)-N(2) Bindungslängen betragen 1.438(6) Å und 1.422(5) Å, womit diese mit jenen in vielen anderen Benzodiazaborolderivaten vergleichbar sind.<sup>[48]</sup> Alle übrigen der Strukturparameter von Verbindung **8** wiesen keine Besonderheiten gegenüber anderen Carbazolen bzw. Benzodiazaborolen auf.

In Verbindung **10** ist die Carbazoleinheit ebenfalls planar angeordnet. Im Vergleich zu Verbindung **8** ist in **10** die B-N Bindung zwischen dem Carbazol und dem Borylrest auf 1.440(3) Å verkürzt. Damit sind die Bindungslängen zwischen dem Boryl- und dem Carbazolteil in beiden Verbindungen zwar innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich, aber die Tendenz zeigt, dass das Dimesitylborylderivat einen etwas stärker ausgeprägten Mehrfachbindungsanteil aufweist. Die anderen Bindungslängen, wie z.B.

## Ergebnisse und Diskussion

zwischen B(1) und C(21) [1.578(3) Å] bzw. B(1) und C(30) [1.577(3) Å] sind in guter Übereinstimmung zu anderen Dimesitylborylarenen. Die Strukturdaten innerhalb der Carbazoleinheit sind wie erwartet.

Die Ebene, welche durch die Atome B(1), C(21) und C(30) aufgespannt wird, ist nur um 28.2° zur Carbazolebene verdrillt. Dieser Winkel ist vergleichbar mit den Winkeln zwischen der Fluorenyleinheit und der BC<sub>2</sub>-Ebene in Verbindungen **12** mit 32.7° bzw. 21.2°. [49]



**12**

**Abb. D6:** Dimesitylboryl-Verbindung **12**

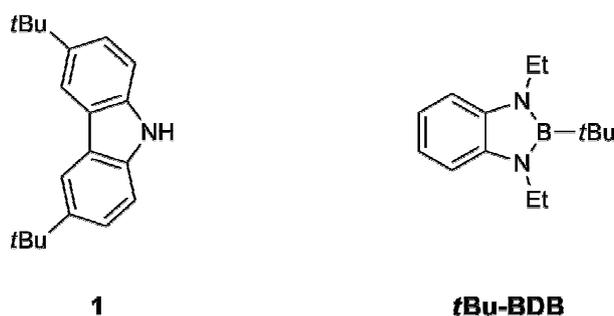
Die Strukturen der Verbindungen **8** und **10** sind mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen bestimmt worden, wobei keinen nennenswerten Abweichungen zu den experimentellen Werten zu beobachten sind (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen [Å] und Winkel [°]\* [B3LYP/6-311G(d,p)]; \*\* [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)]

	<b>8</b> <sub>exp.</sub>	<b>8</b> <sub>ber.*</sub>		<b>10</b> <sub>exp.</sub>	<b>10</b> <sub>ber.**</sub>
B(1)-N(1)	1.438(6)	1.434			
B(1)-N(2)	1.422(5)	1.435			
B(1)-N(3)	1.457(5)	1.468	B(1)-N(1)	1.440(3)	1.438
N(1)-C(1)	1.399(5)	1.398	B(1)-C(21)	1.578(3)	1.580
N(2)-C(2)	1.406(5)	1.398	B(1)-C(30)	1.577(3)	1.580
C(1)-C(2)	1.415(6)	1.415			
N(3)-C(11)	1.404(5)	1.401	N(1)-C(1)	1.422(3)	1.420
N(3)-C(22)	1.402(5)	1.401	N(1)-C(12)	1.427(3)	1.420
N(1)-B(1)-N(2)	107.2(3)	107.3	C(21)-B(1)-N(1)	119.6(2)	119.9
C(2)-N(2)-B(1)	108.0(3)	107.7	C(30)-B(1)-N(1)	118.8(2)	119.9
C(1)-N(1)-B(1)	107.9(3)	107.7	C(21)-B(1)-C(30)	121.6(2)	120.2
N(2)-B(1)-N(3)	127.2(4)	126.4	B(1)-N(1)-C(1)	126.6(2)	127.1
			B(1)-N(1)-C(12)	127.6(2)	127.1

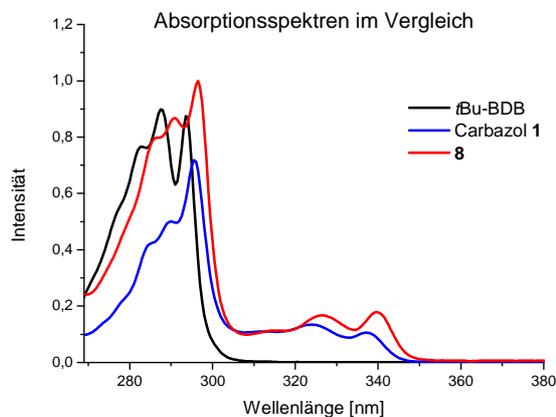
### 1.2.2. Ergebnisse der photophysikalischen Experimente und quantenmechanischen Berechnungen der Carbazolylborane 8-10

Im Folgenden werden ausgewählte photophysikalische Daten der Carbazolylborane **8-10** diskutiert. Diese Experimente sollen zur Klärung beitragen, ob es sich um Donor-Akzeptor Verbindungen handelt. In Tabelle 3 sind die Daten aus den Absorptions- und Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelistet. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten der Grundkörper, 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol **1** und Benzodiazaborol *t***Bu-BDB**, mit angegeben (Abbildung D7).



**Abb. D7:** 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol **1** und 2-*tert*-Butyl-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol *t***Bu-BDB**

Alle Absorptionsspektren sind im Wesentlichen von zwei Banden im Bereich zwischen  $\lambda_{\max}=290-300$  nm und 325-340 nm dominiert. Aus Vergleichswerten von Carbazol **1** wird ersichtlich, dass **1** im Wesentlichen für die Absorptionsbanden verantwortlich ist. Der Benzodiazaborolteil absorbiert bei ca.  $\lambda_{\max}=290$  nm, wie an *t***Bu-BDB** zu erkennen ist. Diese Bande fällt unter die Absorptionen des Carbazols. Abbildung D8 zeigt die Absorptionsspektren der beiden Grundkörper **1** und *t***Bu-BDB** sowie das Absorptionsspektrum von **8**.



**Abb. D8:** Absorptionsspektren von *t***Bu-BDB**, **1**, und **8** in Cyclohexan

## Ergebnisse und Diskussion

Aus der Tatsache, dass sich die Absorptionsmaxima in keinem verwendeten Lösungsmittel verschieben (siehe Tabelle 3), kann geschlossen werden, dass die untersuchten Moleküle im Grundzustand kein nennenswertes Dipolmoment aufweisen.

Die Emissionsspektren erfordern jedoch eine eingehendere Analyse. Zunächst muss festgehalten werden, dass die aufgelisteten Emissionen immer beobachtet werden, unabhängig davon ob im Wellenlängenbereich des ersten Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\max} \approx 296$  nm), oder des zweiten Absorptionsmaximums ( $\lambda_{\max} \approx 330$  nm) angeregt wird.

**Tabelle 3:** Photophysikalische Daten der Carbazolderivate **8-10** und von **1** und **tBu-BDB**

Verb.		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Abs}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>1</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	18110	344	29700	0	27
		337	29700	2670				
	THF	298	33600	14890	352	29400	1000	16
		329	30400	2960				
<b>tBu-BDB</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	285	35100		307	34700	2400	
	THF	287	34800		309	34700	2400	
<b>8</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	297	33700	16680	345	28900	500	37
		340	29400	2640				
	THF	296	33800	23080	348	28700	700	9
		340	29400	4250				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33800	17990	349	28600	700	54
		341	29300	2900				
<b>9</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	17340	342	29100	700	41
		335	29800	1530				
	THF	297	33700	15890	344	29000	800	33
		336	29800	3150				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296	33700	19950	346	28800	900	53
		337	29700	3120				
<b>10</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	288	34700	21800	450	21900	9000	15
		324	30900	14070				
	THF	288	34700	18550	479	20600	10200	19
		325	30800	12210				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	288	34700	16720	492	20100	10700	31
		325	30800	11030				

Die fehlenden Werte für **tBu-BDB** konnten auf Grund der schnellen Zersetzung nicht ermittelt werden

## Ergebnisse und Diskussion

Für das Carbazol **1** und das **tBu-BDB** ist jeweils ein Emissionsmaximum in den Fluoreszenzspektren zu erkennen. Das Lumineszenzmaximum von **tBu-BDB** ist lösungsmittelunabhängig und liegt bei  $\lambda_{\max}=307$  nm (Stokes-Verschiebung  $2400\text{ cm}^{-1}$ ). Das Emissionsmaximum von Di-*tert*-butylcarbazol **1** ist bei ca.  $\lambda_{\max}=344$  nm in Cyclohexan bzw. bei  $\lambda_{\max}=352$  nm in THF lokalisiert.

Verbindungen **8** und **9** weisen in den unterschiedlichen Lösungsmitteln Emissionsmaxima bei  $\lambda_{\max}=342$  nm bis  $349$  nm auf, woraus Stokes-Verschiebungen von maximal  $900\text{ cm}^{-1}$  resultieren. Diese Emissionen sind im Bereich der Messgenauigkeit lösungsmittelunabhängig ( $\Delta\lambda=4$  nm). Die fehlende Solvatochromie zeigt, dass kein polarer Zustand durch eine Anregung mit UV-Licht induziert wird. Somit kommt es zu keiner Ladungsverschiebung innerhalb der Verbindungen und es kann keine Änderung des Dipolmomentes beobachtet werden. Die Emissionsmaxima liegen darüber hinaus im selben Wellenlängenbereich, wie die Emission vom Carbazolgrundkörper **1**.

Zusätzlich zu den photophysikalischen Experimenten sind TD-DFT Berechnungen durchgeführt worden. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen mit B3LYP/6-311G(d,p) zu den Verbindungen **1**, **8** und **H-BDB**. Abgebildet sind die berechneten Ionisationsenergien sowie die Darstellung der Molekülorbitale.

**Tabelle 4:** TD-DFT [B3LYP/6-311G(d,p)] Berechnungen: Ionisationsenergien und MOLEKEL Molekülorbitaldarstellungen von **H-BDB**, **1** und **8** (\* $\Delta$ SCF Werte, \*\*- $\epsilon^{K.S.}$ , alle Werte in eV)

MO	H-BDB	<b>1</b>	<b>8</b>
LUMO	0.10** 	0.88** 	0.94** 
HOMO	5.60** 7.63*  $\pi_3 - \pi_{\text{NBN}}$	5.51** 7.01*  $\pi_{\text{I}}$	5.41** 6.62*  $\pi_{\text{I}}(\text{crb})$
HOMO-1	5.99** 8.06  $\pi_{\text{C}=\text{C}^-} - \pi_{\text{N}^{\pi}}$	5.78** 7.37  $\pi_{\text{II}}$	5.83** 7.15  $\pi_{\text{II}}(\text{crb})$
HOMO-2	7.70** 9.60  $[\pi_{\text{C}=\text{C}^+} + \pi_{\text{N}^{\pi}}]$	6.79** 8.49  $\pi_{\text{III}}$	5.88** 7.32  $\pi_{\text{C}=\text{C}^-} - \pi_{\text{NBN}-\text{N}^{\pi}}(\text{crb})$

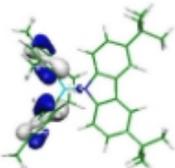
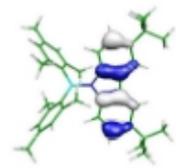
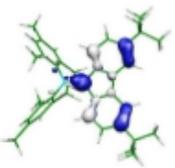
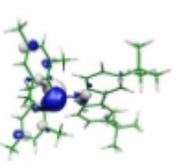
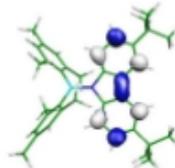
## Ergebnisse und Diskussion

Bei dem Vergleich der Molekülorbitale der beiden Grundkörper (**H-BDB** und **1**) mit den Molekülorbitalen von Verbindung **8** zeigt sich, dass die drei Grenzorbitale HOMO-1, HOMO und LUMO in **8** alle Carbazolcharakter haben. Das bedeutet, dass der Benzodiazaborolteil zur elektronischen Anregung keinen Beitrag leistet. Der Übergang HOMO-1→LUMO ist mit einer Energie von 4.4 eV und einer Oszillatorstärke von  $f=0.14$  berechnet, was einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=282\text{nm}$  entspricht. Der Übergang vom HOMO→LUMO liegt laut der Berechnungen bei 3.88 eV mit  $f=0.03$  ( $\lambda_{\max}=320\text{ nm}$ ). Somit stimmen die berechneten Übergänge relativ gut mit den experimentell bestimmten Absorptionsmaxima überein. Diese gute Übereinstimmung deutet darauf hin, dass der Benzodiazaborolteil auch keinen Anteil an der Lumineszenz hat und die Emission lediglich aus der Carbazoleinheit erfolgt. Somit bestätigen auch die Rechnungen, dass es sich bei den Verbindungen **8** und **9** nicht um Donor-Akzeptor Verbindungen handelt. Der Vergleich von **8** und **9** mit Verbindung **10** kann Aufschluss darüber liefern, ob die Carbazoleinheit zum Aufbau solcher Donor-Akzeptor Verbindungen generell ungeeignet ist.

Carbazolyl-dimesitylboran **10** zeigt Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max}=288\text{ nm}$  und  $325\text{ nm}$ , die gegenüber den Absorptionsmaxima von **8** und **9** hypsochrom verschoben sind. Wesentlich deutlicher unterscheidet sich **10** jedoch bei den Emissionsmaxima. In Cyclohexan befindet sich das Emissionsmaximum von Verbindung **10** bei  $\lambda_{\max}=450\text{ nm}$ . Dieses Maximum zeigt eine deutliche lösungsmittelabhängigkeit, denn es wird im polareren THF zu  $\lambda_{\max}=479\text{ nm}$  und in Dichlormethan sogar zu  $\lambda_{\max}=492\text{ nm}$  verschoben. Die solvatochrome Verschiebung von  $1800\text{ cm}^{-1}$ , beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan, ist ein deutliches Indiz für einen polaren angeregten Zustand. Auch die quantenmechanischen Berechnungen von Verbindung **10** mit CAM-B3LYP/6-311G(d,p) liefern deutliche Unterschiede in der Lage der Grenzorbitale, wie in Tabelle 5 zu erkennen ist.

**Tabelle 5:** [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)] berechnete MOLEKEL Molekülorbital

Darstellungen und  $-\epsilon^{K.S.}$  für **10**

HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1
-7.750 $\pi_3(\text{Mes})$	-7.149 $\pi_2(\text{crb})$	-7.065 $\pi_1(\text{crb})$	-0.185 $2p_z^*$	0.295 $\pi^*(\text{crb})$
				

## Ergebnisse und Diskussion

Laut den Berechnungen liegen in Verbindung **10** das HOMO-1 und das HOMO, wie erwartet, auf dem Carbazolgerüst, wohingegen das LUMO hauptsächlich auf dem  $p_z$ -Orbital des Boratoms lokalisiert ist. Diese Berechnungen zeigen den deutlich höheren Akzeptorcharakter der Dimesitylborylgruppe im Vergleich zu der Benzodiazaboroleinheit.

Die Ergebnisse der photophysikalischen Experimente und der quantenmechanischen Rechnungen zeigen übereinstimmend, dass die Carbazolgruppe eine gute Donoreinheit ist und sich durchaus für Donor-Akzeptor Verbindungen eignet, wie Verbindung **10** verdeutlicht. Dennoch führt die alleinige Verwendung der Carbazolgruppe nicht dazu, dass sich der Benzodiazaborolrest zu einem Akzeptor „umpolen“ lässt. Die Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **8** deuten auch darauf hin, dass die funktionellen Gruppen aufgrund von sterischer Hinderung verdrillt sind und somit keine optimale  $\pi$ -Konjugation erlauben. Um diese sterische Abstoßung zu verringern sollen  $\pi$ -Systeme zwischen die beiden Einheiten eingefügt werden. Gleichzeitig wird dabei das  $\pi$ -System verlängert, was in der Regel die photophysikalischen Eigenschaften beeinflusst.

### 1.3. Synthese der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 14-19

Für die Synthesen der Donor-Akzeptor Verbindungen mit verbrückenden  $\pi$ -Elektronensystemen **14-19** existieren im Prinzip drei Syntheserouten. Als erstes werden die Synthesen der *N*-Carbazolyl-thienyl-Verbindungen **14-16** betrachtet.

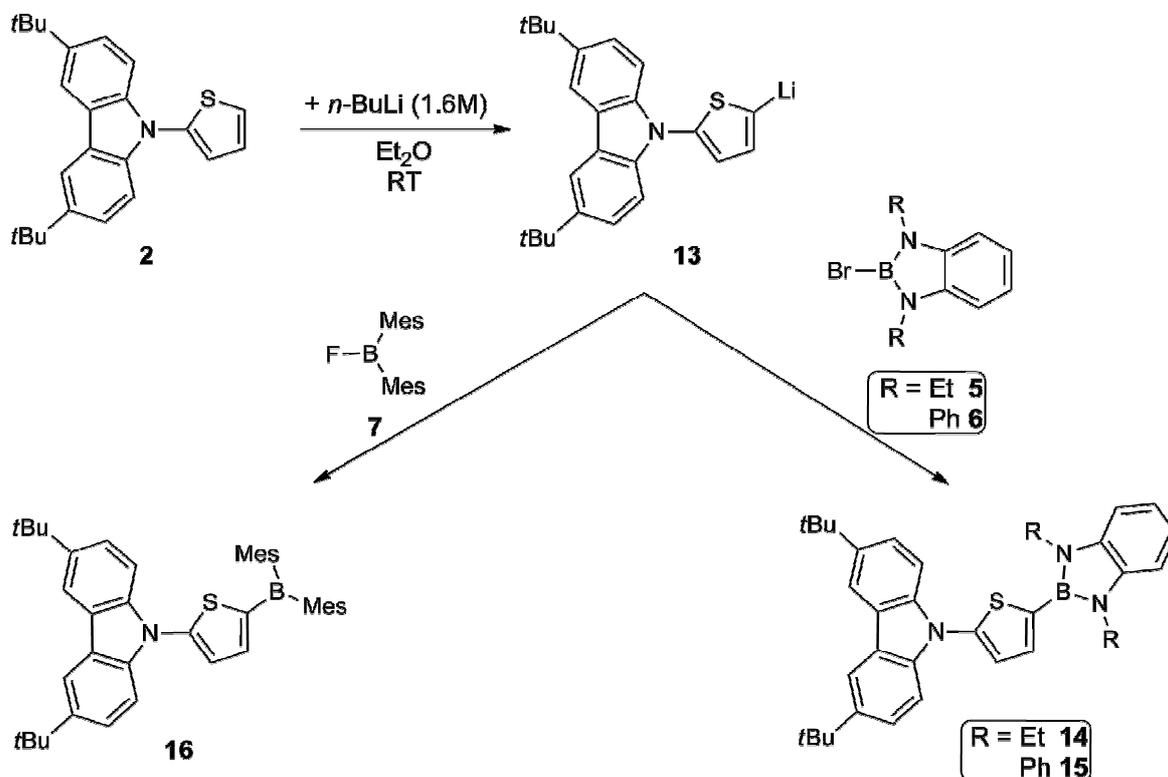


Abb. D9: Synthesen der Verbindungen 14-16

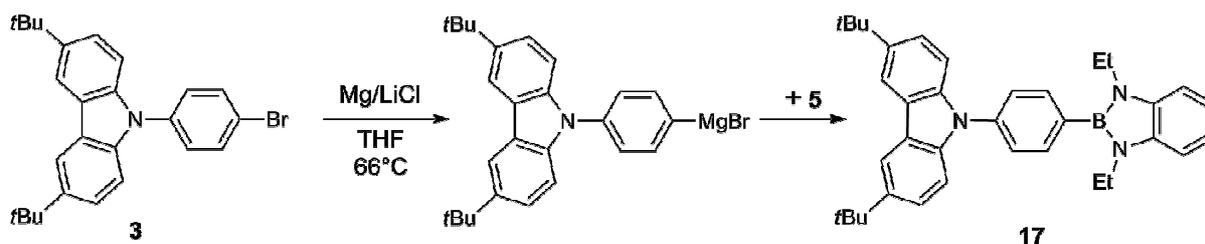
## Ergebnisse und Diskussion

Dabei wird Verbindung **2** bei Raumtemperatur mit *n*-Butyllithium in Diethylether selektiv in der 5-Position (am Thiophen) deprotoniert. Anschließend fügt man nach 1-2 Stunden Dimesitylfluorboran **7** bzw. das jeweilige Brombenzodiazaborol **5** oder **6** hinzu (Abbildung D9).

Die Verbindungen **14** und **15** müssen aufgrund ihrer Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit unter Inertgasbedingungen aufgearbeitet werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Alkanen (*n*-Hexan oder *n*-Pentan) suspendiert und filtriert. Aus dem Filtrat wird **14** in Form eines beigefarbenen und **15** als cremefarbenen mikrokristallinen Feststoff in Ausbeuten von 68 bzw. 62% isoliert.

Verbindung **16** ist auf Grund der Mesitylgruppen am Borzentrum gegenüber Atmosphärien inert und kann wässrig aufgearbeitet werden. Anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan liefert **16** in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 65%.

Die Synthese der Carbazolyphenylborane **17-19** erfolgt auf zwei unterschiedliche Routen. In Abbildung D10 ist die Synthese von (4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-*N*-phenyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**17**) gezeigt. Dabei wird Verbindung **3** unter Zusatz von Lithiumchlorid in siedendem Tetrahydrofuran in ein Grignardreagenz überführt, das anschließend mit Brombenzodiazaborol **5** behandelt wird. Nach einer Reaktionszeit von ca. 18 Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen. Durch Filtration und Abkühlen des Filtrats gewinnt man reines Produkt **17** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 68%.



**Abb. D10:** Synthese von 4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-*N*-phenyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**17**)

Verbindung **18** und **19** werden aus Verbindung **3** gewonnen, die zunächst einem Brom-Lithium-Austausch unterzogen wird, bevor die Halogenborane **5** bzw. **7** zum Ansatz hinzugegeben werden. Dabei ist auch darauf zu achten, dass sich das Reaktionsgemisch vor Zugabe der Halogenborane **5** bzw. **7** nicht über 0°C erwärmt, da sonst die Ausbeute der Reaktionen deutlich schlechter ist.

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **18** wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Extraktion mit *n*-Hexan als farbloser Feststoff in 63% Ausbeute isoliert.

Demgegenüber lässt sich Verbindung **19**, wie schon die vorangegangenen Dimesitylborane **10** und **16**, nach wässriger Aufarbeitung durch Kristallisation aus *n*-Hexan als farbloser mikrokristalliner Feststoff in 59% Ausbeute gewinnen.

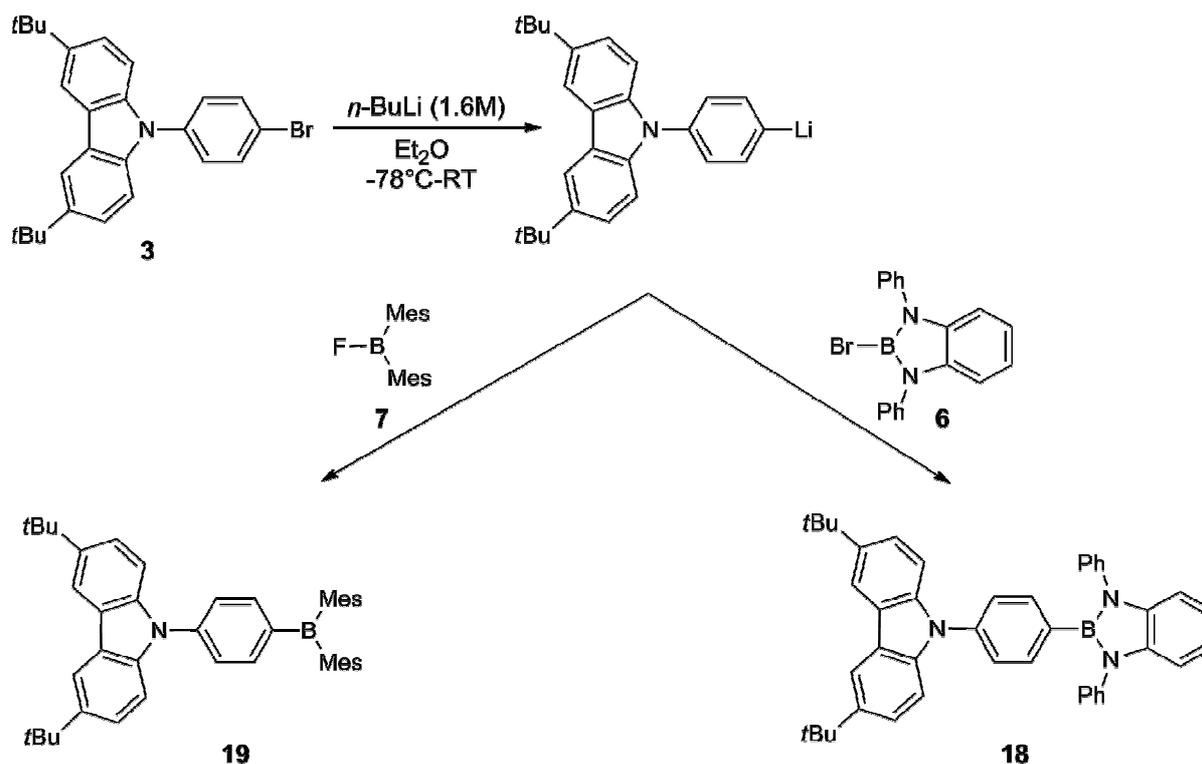


Abb. D11: Synthesen der Verbindungen **18** und **19** durch Halogen-Metall-Austausch mit anschließender Salzeliminierung

### 1.3.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 14-19

Nach der erfolgreichen Synthese und Isolierung der borylierten Carbazolderivate **14-19** sind alle Verbindungen auf ihre physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht worden.

Zunächst werden die thiophenverbrückten Vertreter **14-16** diskutiert, wobei Struktur <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten von **14** bereits bei V. WERNER in ihrer Dissertation erwähnt wurden.<sup>[50]</sup> Entgegen der bisherigen Annahme, dass Verbindung **14** in den gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich sei, stellte sich heraus, dass Alkane, Chloralkane, etherische und insbesondere aromatische Solventien diese Verbindung gut lösen. Die weiteren thiophenverbrückten

## Ergebnisse und Diskussion

Substanzen **15** und **16** sind ebenfalls gut in den getesteten Lösungsmitteln löslich. Die Benzodiazaborole **14** und **15** sind als Feststoffe in Inertgasatmosphäre über Monate ohne erkennbare Zersetzung lagerbar, wohingegen die Dimesitylborverbindung **16**, analog zu vielen anderen Dimesitylboranen, auch in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser keinerlei Zersetzung erfährt.

2-Thienylbenzodiazaborole haben eine charakteristische  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung bei  $\delta=26$  ppm.<sup>[24]</sup> Der Einfluss der Carbazoleinheit auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung ist für die Verbindungen **14** und **15** nicht erkennbar, denn diese zeigen  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen bei  $\delta=25.8$  ppm und 25.6 ppm. Auch die Resonanz des  $^{11}\text{B}$ -Kerns der Dimesitylboryl-Verbindung **16** bei  $\delta=64.9$  ppm steht in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten.<sup>[38c, 39]</sup>

Von Verbindung **16** wurden geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus einer *n*-Pentanlösung bei 4°C gezüchtet. Abbildung D12 zeigt zusätzlich die Molekülstruktur von Verbindung **14**, die von V. WERNER aus einem Lösungsmittelgemisch aus Methylcyclohexan und Dichlormethan bei 4°C kristallisiert wurde.<sup>[50]</sup>

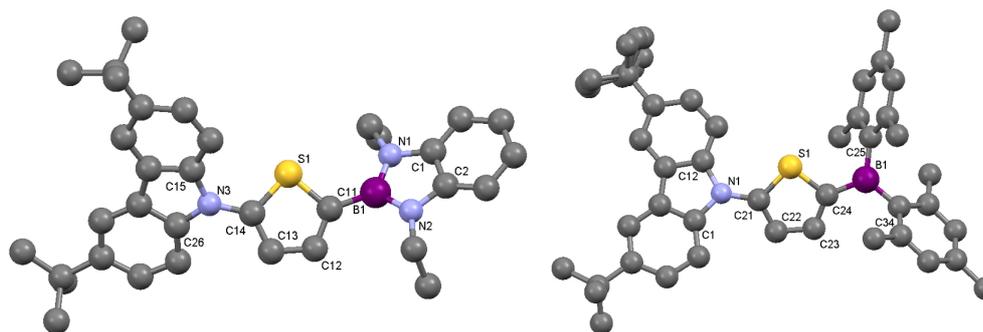


Abb. D12: Strukturen der Verbindungen **14** und **16**

Beide Verbindungen **14** und **16** kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Carbazoleinheit und der Thiophenring, sowie die Benzodiazaboroleinheit in Verbindung **14**, weisen jeweils eine planare Struktur auf. Dabei sind die Carbazol- und die Thiopheneinheit um  $41.1^\circ$  gegeneinander verdreht. Der Winkel zwischen der Benzodiazaborolgruppe und dem Thiophen beträgt hingegen nur  $34.7^\circ$ . Im Vergleich dazu betragen die Winkel zwischen Carbazol und Thiophen in Verbindung **16**  $33.3^\circ$  und zwischen der Ebene [C(25)-B(1)-C(34)] und dem Thiophen nur  $22.4^\circ$ . Somit sind die Untereinheiten der Verbindung **16** weniger stark verdreht, was deutlich durch die Interplanarwinkel zwischen den beiden funktionellen Gruppen (Cbz-BMes<sub>2</sub>, bzw. Cbz-BDB) von  $65.1^\circ$  für **14** und  $11.5^\circ$  für **16** unterstrichen wird. Die Einführung einer  $\pi$ -Brückeneinheit führt somit, wie erwünscht, zu einer sterischen Entspannung des Gesamtsystems.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Interplanarwinkel, die Torsionswinkel sowie die wichtigsten Bindungslängen von **14** und **16** sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

**Tabelle 6:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **14** und **16**

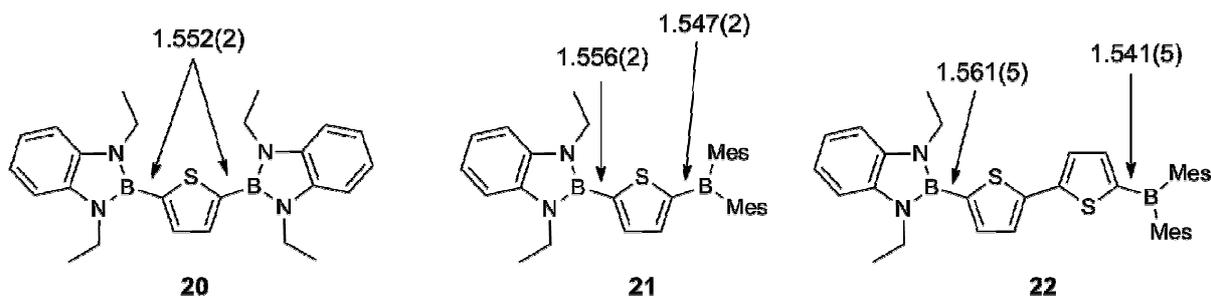
	<b>14</b>		<b>16</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	N(1)-C(1)	1.402(2)		
	N(2)-C(2)	1.398(2)		
	C(1)-C(2)	1.406(2)		
	B(1)-N(1)	1.437(2)	B(1)-C(25)	1.579(3)
	B(1)-N(2)	1.432(2)	B(1)-C(34)	1.583(4)
	B(1)-C(11)	1.557(2)	B(1)-C(24)	1.536(3)
	N(3)-C(15)	1.406(2)	N(1)-C(1)	1.417(3)
	N(3)-C(26)	1.407(2)	N(1)-C(12)	1.414(3)
	N(3)-C(14)	1.405(2)	N(1)-C(21)	1.394(3)
	C(12)-C(13)	1.416(2)	C(22)-C(23)	1.394(3)
<b>Torsionswinkel</b> [°]	N(1)-B(1)-C(11)-C(12)	153.3	C(25)-B(1)-C(24)-C(23)	153.2
	N(2)-B(1)-C(11)-S(1)	141.4	C(34)-B(1)-C(24)-S(1)	165.2
	C(13)-C(14)-N(3)-C(15)	145.5	C(22)-C(21)-N(1)-C(12)	-141.9
	S(1)-C(14)-N(3)-C(26)	133.2	S(1)-C(21)-N(1)-C(1)	-151.4
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	BDB-Thio	34.7	BMes <sub>2</sub> -Thio	22.4
	Thio-Cbz	41.4	Thio-Cbz	33.3
	Cbz-BDB	65.1	Cbz-BMes <sub>2</sub>	11.5

BDB: Benzodiazaborolebene; Thio: Thiophenebene; Cbz: Carbazolebene; BMes<sub>2</sub>: Ebene durch C(25)-B(1)-C(34)

Die Bindungslängen in beiden Verbindungen sind gut vergleichbar mit jenen in literaturbekannten, strukturell ähnlichen Substanzen. Von Interesse sind vor allem die Bindungslängen zwischen dem jeweiligen Borzentrum und dem angebundenen Thiophenkohlenstoff. Die Bindungslänge B(1)-C(11) beträgt in Verbindung **14** 1.557(2) Å und ist gut vergleichbar mit jener in Verbindung **20** [1.552(2) Å]. Demgegenüber ist die B-C Bindung in **16** mit 1.536(3) Å etwas verkürzt. Verkürzte B-C Bindungen bei Dimesitylborylthiophenen wurden auch schon von D. EICKHOFF in den Verbindungen **21** oder **22** beobachtet.<sup>[38c, 39]</sup> Dieses deutet darauf hin, dass die B-C-Bindung in **16** höhere  $\pi$ -Bindungsanteile hat, die in der höheren Lewis-Acidität der Dimesitylboryl- im Vergleich zur Benzodiazaborolgruppe ihren Grund haben dürften.

Die anderen Bindungsparameter zeigen keine Besonderheiten und bedürfen hier keines Kommentars.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. D13:** Literaturbekannte Thienyl-Benzodiazaborol-Verbindungen **20**, **21** und **22**  
(Bindungslängen Å)

Für **14** und **16** sind TD-DFT Berechnungen und eine Strukturoptimierung durchgeführt worden. Die wichtigsten Parameter stimmen in der berechneten und experimentell ermittelten Struktur überein (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** Vergleich der experimentellen und berechneten Bindungslängen[Å] und Winkel[°]

\* [B3LYP/6-311G(d,p)]; \*\* [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)]

	<b>14<sub>exp.</sub></b>	<b>14<sub>ber.*</sub></b>		<b>16<sub>exp.</sub></b>	<b>16<sub>ber.**</sub></b>
N(1)-C(1)	1.402(2)	1.398			
N(2)-C(2)	1.398(2)	1.398			
C(1)-C(2)	1.406(2)	1.416			
B(1)-N(1)	1.437(2)	1.442	B(1)-C(25)	1.579(3)	1.579
B(1)-N(2)	1.432(2)	1.442	B(1)-C(34)	1.583(4)	1.580
B(1)-C(11)	1.557(2)	1.558	B(1)-C(24)	1.536(3)	1.542
N(3)-C(15)	1.406(2)	1.405	N(1)-C(1)	1.417(3)	1.399
N(3)-C(26)	1.407(2)	1.403	N(1)-C(12)	1.414(3)	1.399
N(3)-C(14)	1.405(2)	1.398	N(1)-C(21)	1.394(3)	1.393
			C(22)-C(23)	1.394(3)	1.369
N(1)-B(1)-N(2)	106.7(1)	106.6	C(25)-B(1)-C(34)	123.5(2)	123.2
C(2)-N(2)-B(1)	108.3(1)	108.0			
C(1)-N(1)-B(1)	107.7(1)	108.1			
N(2)-B(1)-C(11)	127.8(1)	128.0	C(24)-B(1)-C(25)	117.8(2)	119.4

Die phenylenverbrückten Derivate **17-19** sind in Alkanen weniger gut löslich als die thiophenverbrückten Analoga **14-16**. Das führt dazu, dass die quantitative Gewinnung von **18** erst mittels einer zweitägigen Extraktion mit *n*-Hexan gelang. In polaren sowie aromatischen Solventien lösen sich die Verbindungen **17-19** hingegen gut.

Das Verhalten von **17-19** gegenüber Sauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit entspricht jener von **14-16**. Dementsprechend müssen **17** und **18** unter Inertgasbedingungen gelagert werden, wohingegen Substanz **19** ohne Anzeichen von Zersetzung an Luft lagerfähig ist.

Ihre  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren zeigen Resonanzen bei  $\delta=28.6$  ppm (**17**), 29.2 ppm (**18**) und 71.3 ppm (**19**). Diese Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit den Werten für literaturbekannte 2-Aryl-1,3,2-benzodiazaborole<sup>[24, 51]</sup> und Aryl-dimesitylborane.<sup>[47]</sup> Auch hier hat die Carbazoleinheit analog zu den thiophenhaltigen Verbindungen **14-16** keinen signifikanten Einfluss auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zeigen die erwarteten Verschiebungen.

Diese phenylenverbrückten Verbindungen **17-19** zeigen keine erkennbare Neigung zur Kristallisation, was einer Röntgenstrukturanalyse entgegen steht.

### 1.3.2. Photophysikalische Eigenschaften der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 14-19

In Kapitel 1.2.2. konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die sterische Hinderung zwischen Benzodiazaboroleinheit und der Carbazolgruppe dafür verantwortlich ist, dass während der Anregung kein Ladungstransfer stattfindet. Die photophysikalischen Eigenschaften von Verbindungen **14-19** sollen nun Aufschluss darüber geben, ob die Einführung eines  $\pi$ -Systems zwischen den funktionellen Gruppen die sterische Hinderung mildert oder gar unterbindet und dadurch eine elektronische Kommunikation der  $\pi$ -Systeme ermöglicht, oder ob Benzodiazaborole für solche Donor-( $\pi$ -System)-Akzeptor Verbindungen gänzlich ungeeignet sind. Die Dimesitylboryl-Verbindungen **16** und **19** dienen in erster Linie zum Vergleich und sollen sicherzustellen, dass die Carbazol-Aryl-Systeme generell für den Einbau in Donor-( $\pi$ -System)-Akzeptor Verbindungen in Frage kommen.

Zunächst sollen die Werte der thiophenverbrückten Verbindungen **14-16** genauer betrachtet werden. In Tabelle 8 sind ausgewählte photophysikalische Daten aufgelistet und jenen von *N*-Thienyl-3,6-di-*tert*-butylcarbazol **2** gegenüber gestellt.

Die Einführung eines Thiophensubstituenten am Carbazolstickstoff ändert an den photophysikalischen Daten nur wenig. Der Vergleich zwischen Carbazol **1** und Verbindung **2** zeigt übereinstimmende der Absorptionsspektren, wohingegen das Emissionsmaximum von **2** einer leichten Solvatochromie unterliegt ( $\lambda_{\text{max}}=356$  nm in Cyclohexan,  $\lambda_{\text{max}}=364$  nm in THF,  $\lambda_{\text{max}}=370$  nm in Dichlormethan). Diese Solvatochromie von  $\Delta\lambda=14$  nm ist auf eine minimale Ladungsverschiebung, wahrscheinlich vom Carbazol auf das Thiophen, zurückzuführen.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 8:** Photophysikalische Daten der Carbazolderivate **2**, **14-16**

Verb.		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Abs}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>2</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	26100	356	28100	1400	3
		339	29500	3600				
	THF	296	33800	20300	364	27300	2200	2
		339	29500	3200				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296	33800	24900	370	26900	2400	2
		341	29300	3900				
<b>14</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	14490	386	25500	5600	14
		321	31100	9510				
	THF	296	33800	13660	389	25200	5800	15
		323	31000	9510				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	22780	395	25000	6300	21
		320	31300	15760				
<b>15</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	22630	386	25500	5000	13
		328	30500	9930				
	THF	296	33800	28560	388	25300	5000	15
		330	30300	13190				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	15380	396	25000	5300	18
		330	30300	10710				
<b>16</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	295	33900	18260	414	24000	1600	43
		327	30600	10860				
		390	25600	25660				
	THF	294	34000	20660	445	22300	3300	41
		327	30600	11250				
		390	25600	25470				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	33900	16440	452	21900	3900	32
		327	30600	9400				
		387	25800	8430				

Die Absorptionsmaxima der Benzodiazaborolderivate **14** und **15** sind im selben Wellenlängenbereich zu finden, wie die Maxima vom Thienylcarbazol **2** ( $\lambda_{\max}$ =296 und 330-340 nm). Das zweite Absorptionsmaximum von Verbindung **14** ist zwar geringfügig hypsochrom zu  $\lambda_{\max}$ =321 nm verschoben, wobei dieser Wert allerdings wegen der deutlich breiteren Absorptionsbande ungenau ist. Die Emissionsmaxima von **14** und **15** werden in

## Ergebnisse und Diskussion

---

Cyclohexan und Tetrahydrofuran bei  $\lambda_{\text{max}}=386\text{-}389\text{ nm}$  beobachtet und im polarerem Dichlormethan zu  $\lambda_{\text{max}}=395\text{-}396\text{ nm}$  bathochrom verschoben. Diese leichte Solvatochromie der Emission lässt sich auf die Solvatochromie des Grundgerüsts **2** zurückführen. Der Einfluss der Benzodiazaborolreste beschränkt sich auf höhere Quantenausbeuten und die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Beides beruht möglicherweise auf induktiven Effekten.

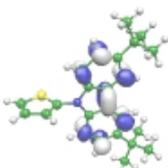
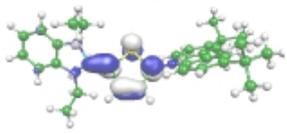
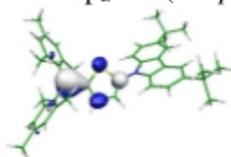
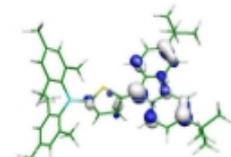
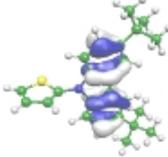
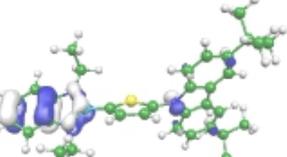
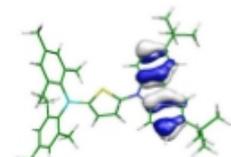
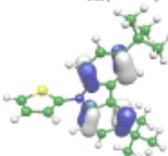
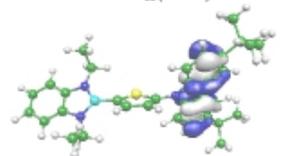
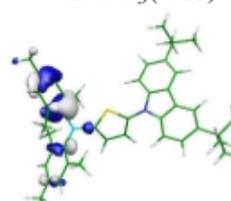
Das Dimesitylboran **16** zeigt, wie schon in Abschnitt 1.2.2. diskutiert, ein deutlich anderes Verhalten. Zunächst ist neben den Absorptionsbanden vom Carbazol eine weitere intensive Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}}=390\text{ nm}$  zu beobachten. Diese Absorption kann weder der Carbazol- noch der Dimesitylboryleinheit zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um einen CT-Übergang bei dem Ladung von der Carbazol- auf die Dimesitylboryleinheit übertragen wird.

Die Emissionsspektren von **16** zeigen intensive Emissionsbanden bei  $\lambda_{\text{max}}=414\text{ nm}$  in Cyclohexan,  $\lambda_{\text{max}}=445\text{ nm}$  in THF und  $\lambda_{\text{max}}=452\text{ nm}$  in Dichlormethan. Hieraus resultiert beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Dichlormethan eine solvatochrome Verschiebung von  $2100\text{ cm}^{-1}$ , was auf einen polaren angeregten Zustand hindeutet. Dieser Befund verdeutlicht, dass es sich bei **14** und **15** im Gegensatz zu Verbindung **16** um keine Donor-Akzeptor Verbindungen handelt. Dass die Benzodiazaborole nicht direkt an der Emission beteiligt sind, wird auch durch quantenmechanische TD-DFT Rechnungen gestützt. Tabelle 9 zeigt die Darstellung der Grenzorbitale, sowie die berechneten Ionisierungsenergien von den drei Substanzen.

Die Grenzorbitale von Thienylcarbazol **2** liegen allesamt auf der Carbazoleinheit und spiegeln die Beobachtungen aus den photophysikalischen Experimenten weitestgehend wider. Der postulierte Ladungstransfer vom Carbazol auf den Thiophenring geht aus den Berechnungen allerdings nicht hervor. Anhand der abgebildeten Grenzorbitale von Verbindung **14** wird deutlich, dass beim Übergang vom HOMO ins LUMO ein großer Teil der Elektronendichte auf dem Thiophenring lokalisiert ist. Die berechneten Molekülorbitale von **16** bestätigen den Ladungstransfer bei der Absorption. Das HOMO von **16** ist auf dem Carbazolteil lokalisiert, wohingegen das LUMO auf der Dimesitylborylgruppe zu finden ist.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 9:** TD-DFT Berechnungen: Berechnete Ionisationsenergien  $-\varepsilon^{K.S.}$  [eV] und MOLEKEL Molekülorbital Darstellungen für **2**, **14** und **16**; [B3LYP/6-311G(d,p)]\*; [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)]\*\*

MO	<b>2*</b>	<b>14*</b>	<b>16**</b>
LUMO	0.10 	0.97 	-0.817 $2p_z^* - *(thioph)$ 
HOMO	5.55 $\pi_{II}(crb)$ 	5.55 $\pi_{II}(crb)$ 	-6.807 $\pi_1(cr b)$ 
HOMO -1	5.92 $\pi_{III}(crb)$ 	5.68 $\pi_3 - \pi_{NBN} - \pi_N^\pi(cr b)$ 	-7.231 $\pi_2(cr b)$ 
HOMO -2	6.75 $\pi_{III}(crb)$ 	5.88 $\pi_{II}(crb)$ 	-7.692 $\pi_3(Mes)$ 

Des Weiteren haben die Berechnungen eine deutliche Änderung des Dipolmomentes für Verbindung **16** ergeben. Demnach beträgt das Dipolmoment von **16** im Grundzustand lediglich  $\mu_g=0.21$  D, wohingegen der angeregte Zustand ein Dipolmoment von  $\mu_A=9.93$  D besitzt. Diese Berechnungen unterstützen somit die im Experiment deutlich beobachtete Solvatochromie.

Ähnliche Beobachtungen, wie bei den thiophenverbrückten Verbindungen **14-16** lassen sich auch bei den phenylenverbrückten Verbindungen **17-19** machen. Beim Vergleich der Grundkörper **2** und **3** wird klar, dass das elektronenreichere Thiophen eine größere Verschiebung des Emissionsmaximums als der Phenylsubstituent bewirkt.

Deren Absorptionseigenschaften verändern sich durch die Substitution am Stickstoffatom des Carbazols nicht.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 10:** Photophysikalische Daten der Carbazolderivate **3**, **17-18**

Verb.		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Abs}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>3</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	297	33700	18700	350	28600	500	11
		344	29100	3600				
	THF	297	33700	23000	353	28300	800	12
		344	29100	4100				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	25100	355	28200	900	8
		344	29100	4400				
<b>17</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	298	33600	31650	366	27200	3200	48
		329	30400	6580				
	THF	298	33600	15020	370	26900	3500	40
		329	30400	5390				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	298	33600	17660	372	26800	3600	40
		329	30400	5290				
<b>18</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	297	33700	11900	353	28300	600	79
		344	29100	4400				
	THF	297	33700	21500	355	28100	900	21
		345	29000	8400				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	14700	358	27800	1200	38
		345	29000	4900				
<b>19</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	16360	394	25300	1400	78
		330	30300	9490				
		374	26700	18120				
	THF	296	33800	21050	452	21800	5400	77
		333	30000	13250				
		367	27200	22110				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	11430	461	21400	6100	70
		335	29900	7550				
		363	27500	11980				

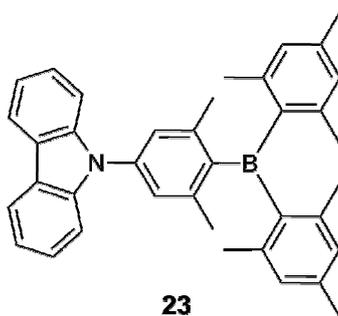
Analog zu den thiophenverbrückten Verbindungen **14** und **15** ist auch bei den phenylenverbrückten Benzodiazaborolen **17** und **18** keine Änderung in den Absorptionsspektren zu beobachten. Darüber hinaus weisen die Emissionsmaxima von **18** keine Verschiebung beim Vergleich mit dem Grundkörper **3** auf. Auch in Verbindung **17** übt die Benzodiazaboroleinheit lediglich einen geringen induktiven Effekt auf das Phenylcarbazol

## Ergebnisse und Diskussion

---

aus, was sich in einer Verschiebung des Emissionsmaximums um maximal  $\Delta\lambda_{\max}=17$  nm und in den erhöhten Quantenausbeuten niederschlägt.

Das Dimesitylboranderivat **19** hat analog zur thiophenvermittelten Verbindung **16** ein drittes intensives Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=374$  nm. Dieses Absorptionsmaximum wird wiederum einer CT-Absorption zugeordnet, wobei in diesem Fall die Ladungstrennung auch experimentell aufgezeigt werden kann. Durch den Wechsel zu einem polarerem Lösungsmittel verschiebt sich die CT-Bande zu kürzeren Wellenlängen (Cyclohexan:  $\lambda_{\max}=374$  nm; THF:  $\lambda_{\max}=367$  nm; Dichlormethan:  $\lambda_{\max}=363$  nm). Diese negative Solvatochromie deutet auf ein größeres Dipolmoment im Grundzustandes hin und ist auch von WORTMANN *et al.* für Verbindung **23** beschrieben worden (Abbildung D14).<sup>[7a]</sup>



**Abb. D14:** Verbindung **23** aus Arbeiten von WORTMANN *et al.*

Aber nicht nur für die Absorption ist eine Lösungsmittelabhängigkeit zu beobachten, sondern auch die Emission unterliegt einer Solvatochromie. Das Emissionsmaximum von **19** wird bathochrom von  $\lambda_{\max}=394$  nm in Cyclohexan über  $\lambda_{\max}=452$  nm in THF bis hin zu  $\lambda_{\max}=461$  nm in Dichlormethan verschoben. Substanz **19** hat somit eine solvatochrome Verschiebung von  $4700\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan. Diese ausgeprägte positive Solvatochromie zeigt eindeutig eine Ladungsverschiebung im Molekül an. Es kommt also bei der Anregung zur Ladungsverschiebung, bei der ein angeregter Zustand von großer Polarität entsteht. Dass Verbindung **19** sowohl eine positive als auch eine negative Solvatochromie zeigt, hängt mit einer Umkehr des Dipolmomentes innerhalb des Moleküls zusammen. Dieses Phänomen ist von WORTMANN *et al.* im Detail an der Verbindung **23** gezeigt worden.<sup>[7a]</sup> Somit stimmen diese Beobachtungen mit den vorhergehenden Arbeiten überein und unterstreichen das große Potential solcher Donor- $\pi$ -System-Akzeptor Verbindungen.

Auch zu den Verbindungen **16-19** wurden TD-DFT Berechnungen angefertigt, wobei die renzorbitale analog zu den in Tabelle 9 abgebildeten sind.

Die quantenchemischen Berechnungen bestätigen aber insbesondere die beobachtete Solvatochromie von **19**. Im Grundzustand ist für die Dimesitylborylverbindung **19** ein Dipolmoment von  $\mu_g=0.83$  D und im angeregten Zustand von  $\mu_g=12.61$  D errechnet worden. Die stärker ausgeprägte Änderung des Dipolmomentes während der Anregung macht zudem auch die höhere solvatochrome Verschiebung von **19** im Vergleich zur thienylverbrückten Verbindung **16** plausibel

### 1.4. Zusammenfassung der Eigenschaften von Donor-( $\pi$ -Brücke)-Akzeptor Verbindungen 8-19

Aus den vorausgegangenen Ergebnissen lässt sich zusammenfassen, dass sowohl die Carbazol- als auch die Carbazolthienyl- (bzw -phenyl)-Einheiten geeignete Donorfunktionen darstellen, wenn ihnen ein potenter Akzeptor gegenübersteht.

Die Dimesitylborylgruppe zeigt in den Experimenten ihr Potential als Akzeptorfunktion anhand der hohen solvatochromen Verschiebungen von  $1800\text{ cm}^{-1}$  (**10**),  $2100\text{ cm}^{-1}$  (**16**) und  $4700\text{ cm}^{-1}$  (**19**). Die TD-DFT Rechnungen konnten eine Ladungsverschiebung im ersten angeregten Zustand durch die berechneten Dipolmomente und dem daraus resultierenden Übergangsdipolmoment bestätigen.

Dem gegenüber haben die Benzodiazaborolgruppen, unabhängig vom Substituenten an den Stickstoffatomen des BN-Heterocyclus, keinerlei Indizien für Donor-Akzeptor Aktivitäten oder eine Beteiligung an der Ladungsverschiebung geliefert. Die sterische Hinderung, die für die Verbindungen **5** und **6** beobachtet wurde, ist durch die Einführung der  $\pi$ -Brücken deutlich verringert worden. Dennoch führen weder die Thiophen- noch die Phenylenbrücke in den Verbindungen **14** und **15** bzw. **17** und **18** zu einer nennenswerten  $\pi$ -Konjugation über das gesamte Molekül und damit auch nicht zu einem Ladungstransfer, was durch die photophysikalischen Messungen nachgewiesen wurde. Die Benzodiazaboroleinheiten üben dabei nur einen schwachen induktiven Effekt auf die Carbazol- $\pi$ -System-Grundkörper **2** und **3** aus, der sich in der bathochromen Verschiebung der Emissionmaxima und in den erhöhten Quantenausbeuten widerspiegelt.

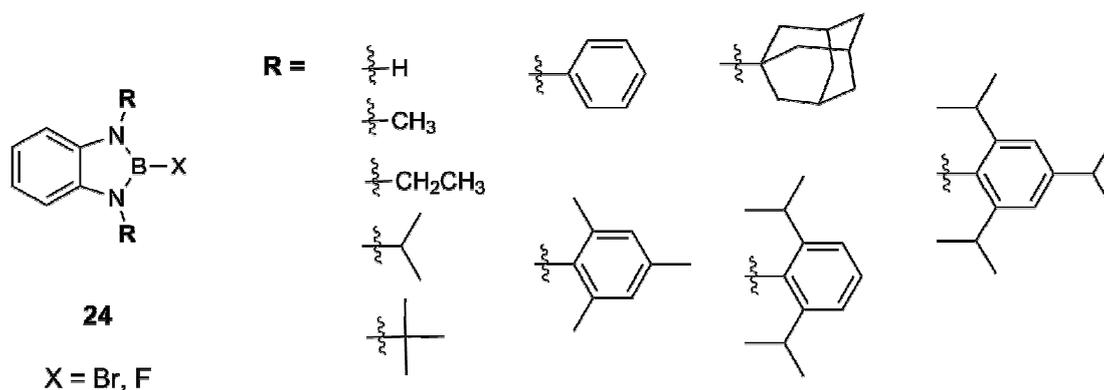
Als Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen ist festzuhalten, dass im Benzodiazaborolring die Lewisacidität des Borzentrums durch die Stickstoffe soweit herabsetzt, dass es bisher nicht möglich war, Benzodiazaborole als Akzeptorgruppen einzusetzen.

Die Verstärkung der Lewisacidität des Borzentrums könnte aber dadurch erreicht werden, dass die benachbarten Stickstoffatome mit stark elektronenziehenden Substituenten versehen werden. So sollte die Absättigung des Elektronenmangel am Borzentrum durch die freien

Elektronenpaare der Stickstoffatome geringer werden, woraus eine Verstärkung der Lewisacidität resultiert. Dieses Konzept soll im folgenden Abschnitt verfolgt und genau untersucht werden.

### 2. Veränderung der Eigenschaften von 1,3,2-Benzodiazaborolen durch Perfluorarylsubstituenten in 1,3-Position

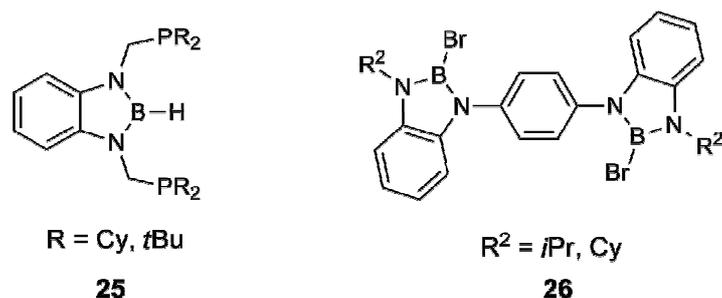
Die Stoffklasse der 1,3,2-Benzodiazaborole ist, wie schon eingangs erwähnt, weitestgehend untersucht. Dabei sind nicht nur die Substituenten am Borzentrum, sondern auch an den Stickstoffatomen des Heterocyclus verändert worden. Die Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen ist bisher vor allem auf zwei grundsätzliche Ideen zurückzuführen. Hauptsächlich wurde untersucht, ob die Benzodiazaborole, analog zu der Dimesitylborylgruppe, durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten eine Stabilisierung gegenüber Luft und Feuchtigkeit erfahren. Abbildung D15 zeigt die bisher bekannten Benzodiazaborole mit den verschiedenen Substituenten an den Stickstoffatomen.



**Abb. D15:** Variationen der Substituenten an den Stickstoffatomen von Benzodiazaborolen

Weitere Variationen dienten dazu, durch die Substituenten eine zusätzliche Funktionalität in die Verbindungen einzubringen. Ein sehr interessantes Beispiel ist dabei von SEGAWA *et al.* 2009 präsentiert worden. Dabei sind die N-Atome durch Phosphinomethylreste funktionalisiert, wodurch das Benzodiazaborol zur Brückeneinheit eines Pincer-Moleküles **25** wird.<sup>[52]</sup>

Ein zweites Beispiel ist von WEBER *et al.* 2012 publiziert worden, in dem zwei Benzodiazaboroleinheiten an den Stickstoffatomen über eine Phenylen-Brücke verknüpft sind (Abbildung D16). Basierend auf dieser Verbindung **26** sollte der Aufbau von Polymeren möglich sein.<sup>[53]</sup>



**Abb. D16:** Einführung von neuen Funktionalitäten an den Stickstoffatomen des Benzodiazaborol-Heterocyclus

Aus diesen Arbeiten ist kein signifikanter Einfluss der Substituenten an den Stickstoffatomen auf die photophysikalischen Eigenschaften zu erkennen. Es ist jedoch denkbar, dass sich in Gegenwart stark elektronenziehender Substituenten eine Änderung des Absorptions- und Emissionsverhalten der Heterocyclus ergibt.

### 2.1. Synthese von *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*o*-phenylendiaminen

Als Vorstufe für Brombenzodiazaborole dienen gewöhnlich *N,N'*-*ortho*-Phenylendiamine, welche z.B. durch Buchwald-Hartwig Kupplungen aus *o*-Dibrombenzol und einem entsprechenden Anilinderivat bequem zugänglich sind. Die Synthese von *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*o*-phenylendiaminen erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Dissertation von SOROKIN.<sup>[54]</sup>

Unter Kühlung wird zur Herstellung von **27** *ortho*-Phenylendiamin mit vier Äquivalenten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert. Anschließend fügt man Hexafluorbenzol hinzu. Diese Synthese kann auch mit Pentafluorpyridin oder Pentafluorbenzonitril durchgeführt werden, wodurch die neuen Phenylendiamine **28** und **29** erhalten werden.

Die Synthesevorschrift von **27** nach SOROKIN sieht eine säulenchromatographische Reinigung vor, wohingegen in dieser Arbeit die Verbindung und das analoge bisher unbekanntes Tetrafluoryridyl-Derivat **28** durch Sublimation im Hochvakuum und anschließendes Umkristallisieren aus Ethanol (**27**) bzw. Benzol (**28**) als hochreine Verbindungen in Ausbeuten von 70% (**27**) bzw. 67% (**28**) erhalten wurden. Beim Umkristallisieren der Phenylendiamine **27** und **28** wird Wasser aus den Lösungsmitteln mit einkristallisiert. Dieses lässt sich durch eine weitere Sublimation im Hochvakuum entfernen (Abbildung D17).

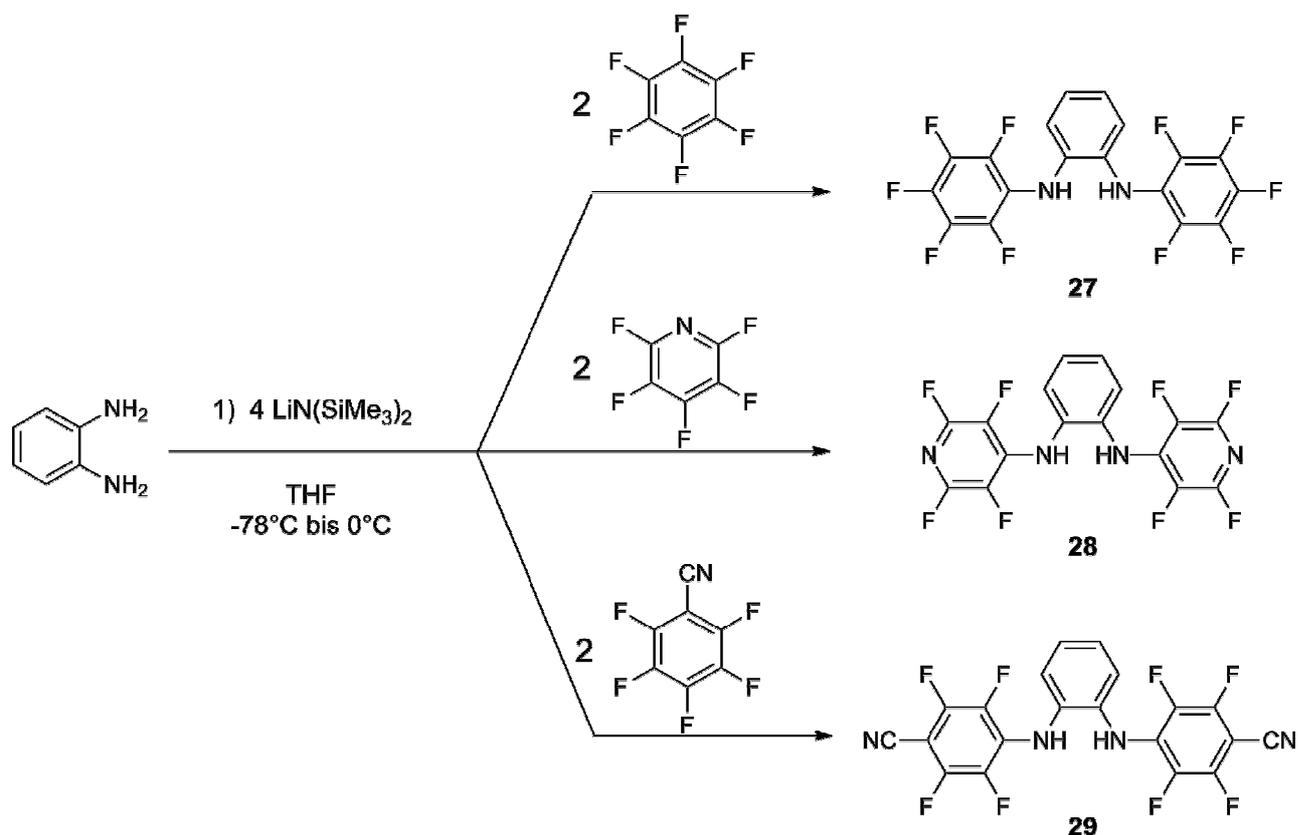


Abb. D17: Synthese der *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*o*-phenyldiamine 27-29

Das Phenyldiamin **29** kann wegen thermischer Zersetzung nicht durch Sublimation gereinigt werden. Da die Verbindung in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist, lassen sich die Verunreinigungen durch mehrfaches Suspendieren des Rohproduktes in Toluol und anschließendes Umkristallisieren aus Dichlormethan entfernen. Auf diese Weise wird **29** analysenrein in 60% Ausbeute erhalten.

### 2.1.1. Spektroskopische Eigenschaften der *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*o*-phenyldiamine 27-29

Die drei Phenyldiamine **27-29** sind alle hygroskopisch und verfärben sich an der Luft bräunlich, was auf Oxidationsprozesse zurückzuführen ist. Daher müssen alle drei Verbindungen unter trockener Inertgasatmosphäre gelagert werden. Die Löslichkeit der Phenyldiamine in den gängigen organischen Lösungsmitteln nimmt in der folgenden Reihe der Substituenten an den Stickstoffatomen stark ab: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> > C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N > C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN. Während *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-*o*-phenyldiamin **27** in Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Pentan, *n*-Hexan, in Benzol und Toluol sowie in Chloroform und Dichlormethan gut löslich ist, löst sich Tetrafluoryridylderivat **28** nur noch schlecht in den gesättigten Kohlenwasserstoffen.

## Ergebnisse und Diskussion

Wie schon erwähnt löst sich **29** selbst in etherischen, aromatischen und halogenierten Lösungsmitteln nur noch sehr wenig.

Aus spektroskopischer Sicht sind insbesondere die Protonenverschiebungen der Phenylendiamineinheit von Interesse. Im Vergleich gegenüber Verbindung **27** kann bei **28** eine deutlich gesteigerte Acidität der Protonen an den Stickstoffatomen beobachtet werden. So ist eine Tieffeldverschiebung ihrer Resonanz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ) von  $\delta=5.51$  ppm für **27** zu  $\delta=6.19$  ppm für **28** zu beobachten. Das Signal der NH-Protonen von Verbindung **29** wird bei  $\delta=6.08$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) registriert.

Die Phenylprotonen werden ebenfalls durch die stärker elektronenziehenden Perfluoraryl-Substituenten entschirmt. Während die Resonanzen der Phenylprotonen von *N,N'*-Diethylphenylendiamin als zwei Multipletts bei  $\delta=6.73$  und  $6.85$  ppm erscheinen, findet man sie für die pentafluorphenylsubstituierte Verbindung **27** bei  $\delta=6.81$  und  $7.02$  ppm und für die tetrafluorpyridyl-substituierte Verbindung **28** bei  $\delta=7.16$  und  $7.28$  ppm. Die Phenylprotonen von Verbindung **29** absorbieren, ähnlich wie in **28**, bei  $\delta=7.05$  und  $7.23$  ppm. Die Signale von **27-29** in den  $^{19}\text{F-NMR}$  Spektren sind im Wesentlichen vergleichbar jenen ihrer Anilinderivate.<sup>[55]</sup>

### 2.2. Synthese der 2-Brom-1,3-bis(diperfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **30-32**

Die Herstellung der 2-Brom-1,3-bis(diperfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **30-32** erfolgt aus den *o*-Phenylendiaminen **27-29** durch Cyclocondensation mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid (Abbildung. D18).

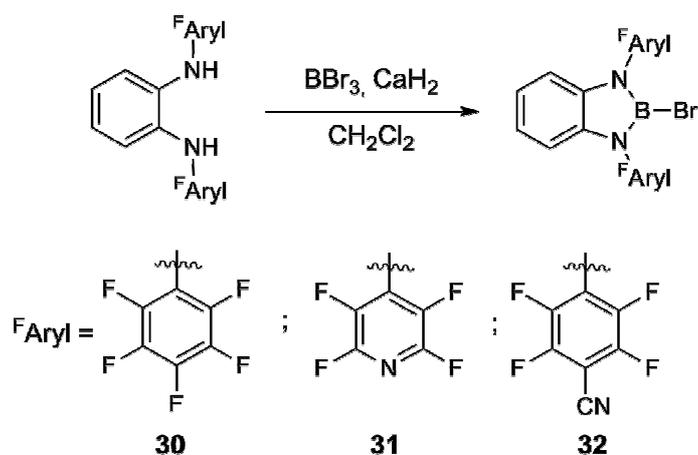


Abb. D18: Synthese der 2-Brom-1,3,2-benzodiazaborole **30-32**

Die Umsetzung werden aus Löslichkeitsgründen in Dichlormethan durchgeführt. Laut  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie erfolgt die Cyclokondensation quantitativ innerhalb von wenigen Minuten.

Anschließend werden die ungelösten anorganischen Salze abfiltriert, das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die Brombenzodiazaborole **30-32** durch Umkristallisieren gereinigt (Ausbeuten 80-90%).

### 2.2.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **30-32**

Die Brombenzodiazaborole **30-32** sind im Gegensatz zu den Phenylendiaminen **27-29** deutlich besser löslich, wobei die Abstufung  $\text{C}_6\text{F}_5 > \text{C}_5\text{F}_4\text{N} > \text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$  erhalten bleibt. In Bezug auf die Löslichkeit muss erwähnt werden, dass viele etherische Lösungsmittel mit den Brombenzodiazaborolen reagieren, was in Kapitel 2.2.2 detailliert diskutiert wird.

2-Brom-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol **30** ist in allen anderen gängigen Lösungsmitteln gut löslich und lässt sich bei tiefer Temperatur aus *n*-Pentan umkristallisieren. Die Brombenzodiazaborole **31** und **32** sind demgegenüber in Alkanen nur wenig löslich. Aus diesem Grund wird **31** aus einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Dichlormethan umkristallisiert. Verbindung **32** ist vor allem in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich und lässt sich bei  $-20^\circ\text{C}$  aus Toluol umkristallisieren.

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren beobachtet man für die neuen Verbindungen Singulets bei  $\delta=25.1$  (**30**), 24.7 (**31**) und 24.8 ppm (**32**). Im Vergleich zu den bisher bekannten Brombenzodiazaborolen sind die Signale in den fluorierten Verbindungen zu tiefem Feld verschoben. <sup>[28b, 42]</sup>

In den  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren ist die Bildung des Fünfringes ebenfalls sehr deutlich zu verfolgen. Beim Pentafluorphenylderivat **30** zeigt sich die deutlichste Änderung der chemischen Verschiebung für die Fluoratome in *para*-Position zu den Stickstoffatomen (**27**: $\delta=-163.8$  ppm; **30**: $\delta=-153.5$  ppm). Aber auch die *ortho*-Fluoratome sind durch Bildung des Fünfrings von  $\delta=-151.2$  ppm zu  $-145.0$  ppm entschirmt.

Die Brombenzodiazaborole **31** und **32** besitzen keine Fluoratome in der *para*-Position, dementsprechend sind die Änderungen der chemischen Verschiebungen für die *ortho*-Fluoratome (jeweils *ortho* zum Stickstoff des B-N Heterocyclus) am deutlichsten. Bei der Reaktion von *N,N'*-Bis(tetrafluorpyridyl)phenylendiamin **28** zum Brombenzodiazaborol **31** verschiebt sich die Resonanz der *ortho*-Fluoratome von  $\delta=-155.8$  zu  $-143.9$  ppm.

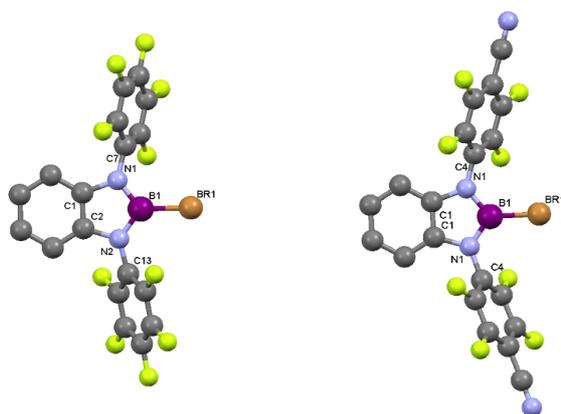
## Ergebnisse und Diskussion

Ähnlich deutlich fällt die Entschirmung der *o*-Fluoratome bei der Bildung des Brombenzodiazaborols **32** aus (**29**: $\delta=-150.6$  (**29**); **32**: $\delta=-141.2$  ppm).

In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren sind die Änderungen nur marginal und vom deuterierten Lösungsmitteln abhängig.

Eine vollständige Charakterisierung der Brombenzodiazaborole **30-32** wird vor allem durch deren Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und gegenüber Luftfeuchtigkeit erschwert. Darüber hinaus ist bekannt, dass perfluorierte Aromaten auf Grund der hohen CF-Dissoziationsenergien oft nur unvollständig verbrennen. Bedingt durch diese Faktoren, sind die massenspektrometrischen Untersuchungen sowie die Verbindungsanalysen stets von unspezifischen Zersetzungsreaktionen begleitet.

Von den Benzodiazaborolen **30** und **32** konnten jedoch Einkristalle gezüchtet werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung D19).



**Abb. D19:** Einkristallstrukturen der Verbindungen **30** (links) und **32** (rechts)

Brombenzodiazaborol **30** kristallisiert aus *n*-Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Verbindung **32** wird aus Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert, wobei Kristalle der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  mit einer Spiegelebene entlang Bor-Brombindung gebildet werden. In Tabelle 11 sind die wichtigsten Bindungslängen und die Interplanarwinkel der Verbindungen **30** und **32** zusammengestellt.

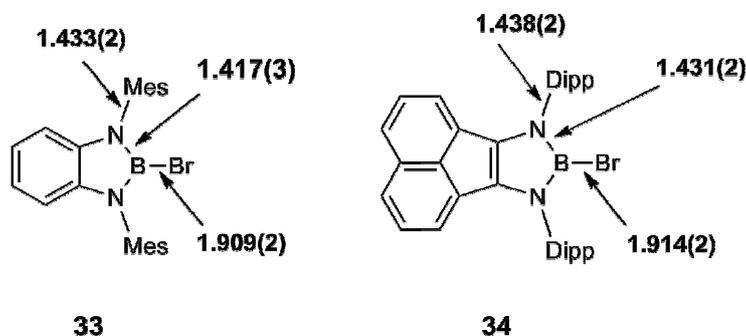
## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **30** und **32**

	<b>30</b>		<b>32</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-Br(1)	1.902(2)	B(1)-Br(1)	1.892(4)
	B(1)-N(1)	1.428(2)	B(1)-N(1)	1.428(3)
	B(1)-N(2)	1.431(2)		
	N(1)-C(1)	1.417(2)	N(1)-C(1)	1.423(3)
	N(2)-C(2)	1.416(2)		
	C(1)-C(2)	1.399(2)	C(1)-C(1')	1.406(4)
	N(1)-C(7)	1.413(2)	N(1)-C(4)	1.416(3)
	N(2)-C(13)	1.414(2)	C(7)-C(10)	1.444(3)
			C(10)-N(2)	1.143(3)
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	64.67 und 67.47		57.38	

Beide Moleküle weisen planare B-N Heterocyclen mit Winkelsummen von 540.07° (**30**) und 538.99° (**32**) auf. Die Perfluorarylsubstituenten sind jeweils um 57-67° aus der BN<sub>2</sub>C-Ebene gedreht. Die *ortho*-Fluoratome stehen somit ober- bzw. unterhalb dieser Ebene.

Beim Vergleich der Bindungslängen von **30** und **32** fallen keine signifikanten Unterschiede außerhalb der dreifachen Standardabweichung auf. In Abbildung D20 sind zum Vergleich Brombenzodiazaborol **33** und Acenaphtendiazaborol **34** mit den wichtigen Bindungslängen dargestellt.<sup>[39, 42]</sup>



**Abb. D20:** Brombenzodiazaborol **33**<sup>[42]</sup> und Acenaphtendiazaborol **34**<sup>[39]</sup> und die wichtigsten Bindungslängen (Å)

Die Bindungen innerhalb der B-N Heterocyclen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Dem gegenüber sind die exocyclischen N-C Bindungen zu den Arylsubstituenten in **33** und **34** mit 1.433(2) und 1.438(2) Å deutlich länger als jene zu den Perfluorarylsubstituenten [1.413(2) und 1.416(2) Å].

Die B-Br- Bindungslängen weichen in den hier diskutierten Molekülstrukturen nicht signifikant voneinander ab.

Der Einfluss der Perfluorarylsubstituenten auf das Benzodiazaborolgrundgerüst wird beim Studium der Reaktivität der neuen Brombenzodiazaborole **30-32** besonders klar.

### 2.2.2. Experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität der Brombenzodiazaborole **30-32**

Es ist bekannt, dass sich Diazaborole und Benzodiazaborole gegenüber etherischen Lösungsmitteln nicht immer inert verhalten. So wird wiederholt berichtet, dass z.B. THF mit den Benzodiazaborolderivaten wechselwirkt, was sich dann auch in den photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen zeigt.<sup>[39]</sup>

Das Diazaborol **35** ist bei Siedetemperatur oder unter Zusatz eines Katalysators in der Lage, Tetrahydrofuran unter Bildung des  $\delta$ -Brombutoxydiazaborols **36** zu spalten (Abbildung D21).<sup>[56]</sup>

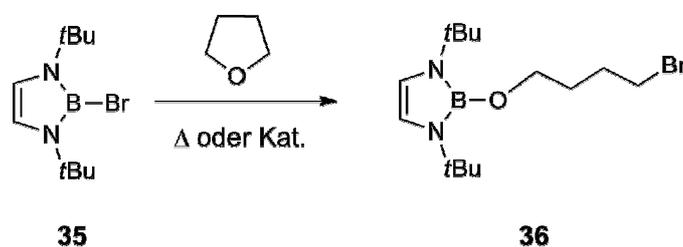


Abb. D21: Etherspaltung durch Diazaborol **35**

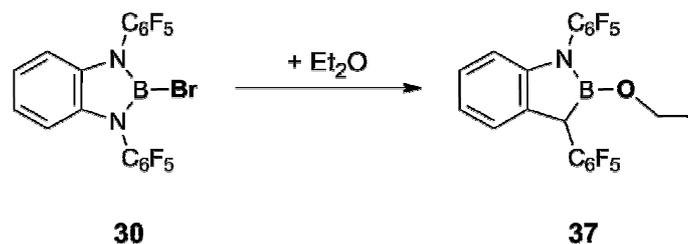
Etherspaltungsreaktionen durch Benzodiazaborole in Abwesenheit von Katalysatoren oder Wärmezufuhr sind bisher nicht bekannt, was viele Reaktionen zur Derivatisierung von Benzodiazaborolen in etherischen Lösungsmitteln ohne nennenswerte Nebenreaktionen ermöglicht.

Beim Lösen der Brombenzodiazaborole **30-32** in Diethylether oder THF färbt sich das Reaktionsgemisch gelblich. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden ist, bleiben blass gelbe Feststoffe zurück. Diese Feststoffe sind anschließend mittels NMR-Spektroskopie analysiert worden. Dabei zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten in der Reaktivität der verschiedenen Brombenzodiazaborole.

Das Pentafluorphenylderivat **30** reagiert langsam mit Diethylether. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden ist im <sup>11</sup>B-NMR Spektrum ein Singulett bei  $\delta=21.5$  ppm zu erkennen. Auch im <sup>19</sup>F-NMR Spektrum tritt ein neuer Signalsatz (zwei Multipletts und ein Triplett) bei  $\delta=-147.2(m), -154.5(t)$  und  $-161.9(m)$  ppm auf. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) sind neben den zwei Multipletts, die zu  $\delta=7.02$  und  $6.66$  ppm zu hohem Feld verschoben sind, ein Quartett bei  $\delta=3.80$  ppm und ein Triplett bei  $\delta=1.17$  ppm zu beobachten. Die Integrale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum stehen im Verhältnis 2:2:2:3. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen,

## Ergebnisse und Diskussion

dass Verbindung **37** durch Etherspaltung aus **30** gebildet wurde (Abbildung D22). Die Bildung von **37** wird zudem massenspektrometrisch belegt.



**Abb. D22:** Reaktion von Brombenzodiazaborol **30** mit Diethylether

Auch die Reaktionen mit anderen sterisch anspruchsvolleren Ethern führt zur Bildung der jeweiligen Alkoxyverbindungen. In Tabelle 12 sind die  $^{11}\text{B}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR Verschiebungen aufgeführt. Die Protonensignale sind nicht eindeutig zuzuordnen, weil die Spaltungsprodukte nicht rein isoliert wurden.

**Tabelle 12:** Chemische Verschiebungen der Etherspaltungsprodukte von **30**

	THF	$^i\text{Pr}_2\text{O}$	$^t\text{BuOMe}$	DME
$\delta (^{11}\text{B})$ [ppm]	21.4	21.9	22.3	21.5
$\delta (^{19}\text{F})$ [ppm]	-147.2	-147.2	-145.9	-147.2
	-154.6	-154.4	-157.6	-154.4
	-161.5	-161.1	-161.9	-161.2

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen sind zwischen  $\delta=21.4$ - $22.3$  ppm lokalisiert. Auch in den  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren sind keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit vom Ether zu erkennen.

Für das Brom(tetrafluorpyridyl)benzodiazaborol **31** ist zu erwarten, dass nach der Etherspaltung analog zu **30**,  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen im Bereich zwischen  $\delta=21$  und  $23$  ppm auftreten.

Im Gegensatz hierzu sind in den  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren z.T. keine Signale zu beobachten. In  $^{19}\text{F}$ -Spektren sind nach der Reaktion mit den Ethern hauptsächlich Signale bei  $\delta=-92.1$  und  $-155.8$  ppm zu beobachten. Die Verschiebungen dieser Resonanzen, wie auch die Protonenverschiebungen, können eindeutig dem Phenylendiaminderivat **28** zugeordnet werden. Die anderen Resonanzen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Um die Reaktion genauer zu verstehen, sind die NMR-Experimente in veränderter Form durchgeführt worden. Das Brombenzodiazaborol ist

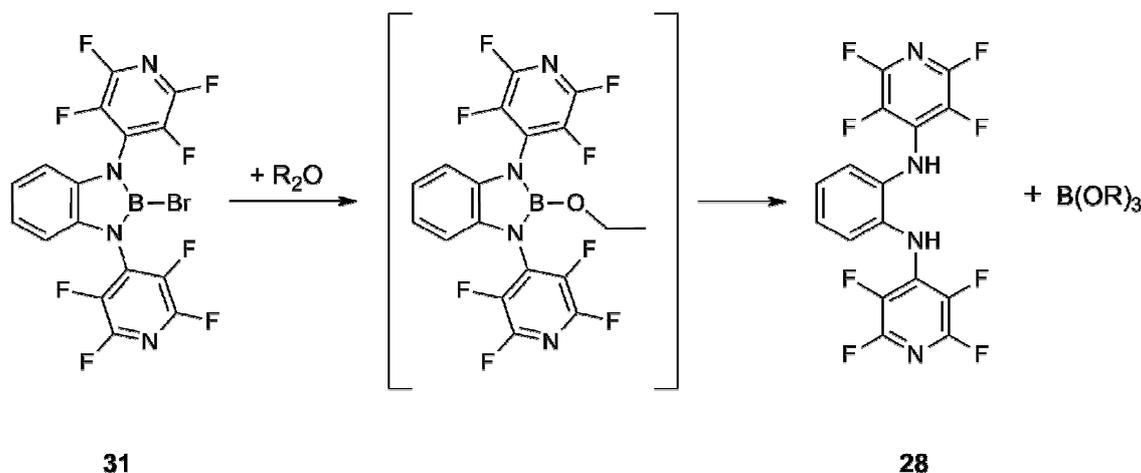
## Ergebnisse und Diskussion

zunächst in deuteriertem Benzol gelöst worden bevor die Ether hinzugefügt werden. Nach einer halben Stunde, sowie nach ca. 16 Stunden werden Proben für die NMR-Analysen entnommen. Tabelle 13 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen.

**Tabelle 13:**  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen nach der Reaktion von **31** mit Ethern

	$\text{Et}_2\text{O}$	THF	$^i\text{Pr}_2\text{O}$	$^t\text{BuOMe}$	DME
$\delta (^{11}\text{B})$ [ppm]	21.2	19.2	19.2	21.6 und 19.3	22.1 und 19.1

In Diethylether reagiert **31**, ähnlich wie das Pentafluorderivat **30**, unter Etherspaltung zum 2-Ethoxybenzodiazaborol. Die Reaktionen mit den anderen etherischen Lösungsmittel bleiben aber nicht auf der Stufe der Alkoxyborole stehen. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren sind Resonanzen bei ca.  $\delta=19$  ppm zu erkennen. Die prominentesten Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren sind dem Phenylendiamin **28** zuzuordnen. Ein möglicher Reaktionspfad ist in Abbildung D23 dargestellt.



**Abb. D23:** Reaktion von Verbindung **31** in Gegenwart von Ethern

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen deuten auf Borsäureester als Reaktionsprodukte hin, wobei diese bisher nicht isoliert und identifiziert werden konnten. Weitere NMR-Experimente mit deuteriertem THF ergaben, dass Deuteriumatome an den Stickstoffatomen des Phenylendiamins **28** aus dem  $d^8$ -THF entrisen wurden (Abbildung D24).

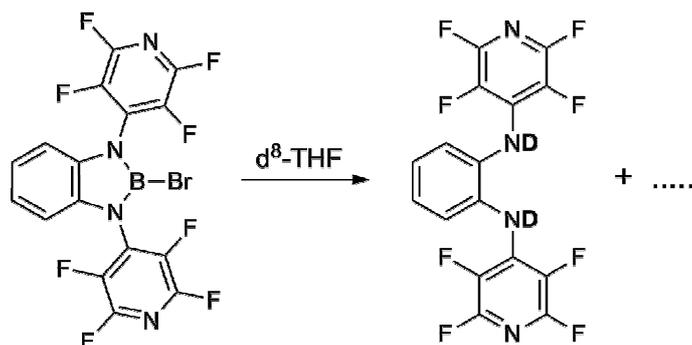


Abb. D24: Reaktion von Brombenzodiazaborol **31** in  $d^8$ -THF

Brombenzodiazaborol **32** reagiert analog zu **31** in Gegenwart von etherischen Lösungsmitteln zum Phenylendiamin **29** und einer unbekanntem Borspezies.

Die Oxophilie der drei Brombenzodiazaborole zeigt sich nicht nur in der Reaktivität gegenüber etherischen Lösungsmitteln, sondern auch in Gegenwart von Wasser oder Calciumhydroxid.

Sowohl wenig Wasser als auch Hydroxidionen führen dazu, dass sich die Bis(benzodiazaborolylo)oxane **38-40** bilden (Abbildung D25). Ein hoher Überschuss an Wasser führt allerdings zur Zersetzung dieser Teilchen.

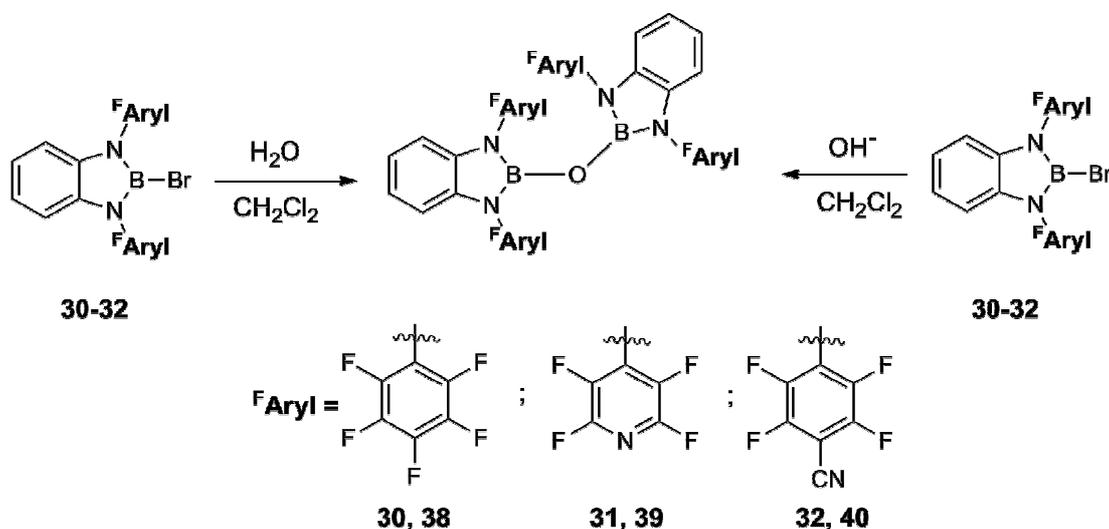


Abb. D25: Synthesen von Bis(benzodiazaborolylo)oxanen **38-40**

Die Bildung der Bis(benzodiazaborolylo)oxane **38-40** kann anhand der Heterokern-NMR Spektroskopie verfolgt werden. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR zeigen sich bei den Reaktionen Resonanzen bei  $\delta=20.4\text{-}20.7$  ppm. Diese Verschiebungen deuten auf eine B-O-Spezies hin, da auch literaturbekannte Bis(diazaborolylo)oxane und Bis(benzodiazaborolylo)oxane in diesem Bereich absorbieren.

## Ergebnisse und Diskussion

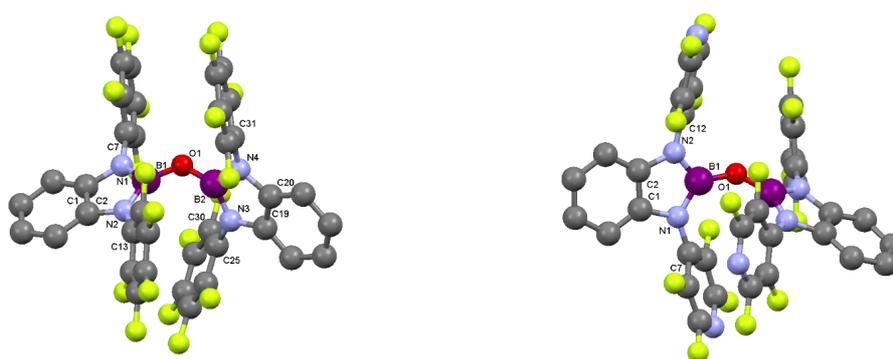
In den  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Oxane **38-40** von jenen der Brombenzodiazaborole **30-32** erkennbar (Tabelle 14).

**Tabelle 14:**  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen von **30-32** und **38-40**

	$^{\text{F}}\text{Aryl=}$	$\text{C}_6\text{F}_5$	$\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$	$\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$
BDB-Br	$\delta (^{19}\text{F})$ [ppm]	-160.9 -153.5 -145.0	-143.9 -87.5	-141.2 -131.1
BDB-O-BDB	$\delta (^{19}\text{F})$ [ppm]	-160.9 -154.4 -146.4	-146.1 -87.3	-143.9 -131.3

Die Bildung der Diboroxane wird vor allem in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen der Fluoratome, die in *ortho*-Position zu den Stickstoffatomen des B-N Heterocyclus stehen, deutlich. So wird bei der Bildung des Diboroxans **38** aus dem Brombenzodiazaborol **30** das *ortho*-Fluoratom von  $\delta=-145.0$  ppm zu  $-146.4$  ppm verschoben. Diese Beobachtung ist bei dem Tetrafluorpyridin-Derivaten von **31** zu **39** ebenfalls zu erkennen, denn hier verschiebt sich das Signal für die *o*-Fluoratome von  $\delta=-143.9$  zu  $-146.1$  ppm. Für Verbindung **40** wird analog eine Verschiebungen der beiden Resonanzen der *o*-Fluoratome von  $\delta=-141.2$  zu  $-143.9$  ppm beobachtet.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden von den Bis(benzodiazaboroly)oxane **38** und **39** aus *n*-Hexan bei  $-20^\circ\text{C}$  aus einem Gemisch mit dem jeweiligen Bromborol **30** bzw. **31** gewonnen (Abbildung D26).



**Abb. D26:** Molekülstrukturen von **38** (links) und **39** (rechts) im Kristall

Verbindung **38** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Diboroxan **39** besitzt ein Inversionszentrum auf dem Sauerstoffatom und kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6522$ . In beiden Verbindungen sind die Benzodiazaborolebenen und die Ebenen der Perfluorarylsubstituenten jeweils um  $60-70^\circ$  gegeneinander verdreht.

## Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Diazaborolebenen sind in **38** um  $71.1^\circ$  zueinander geneigt, wohingegen der Interplanarwinkel in Verbindung **39** mit  $62.6^\circ$  geringer ausfällt.

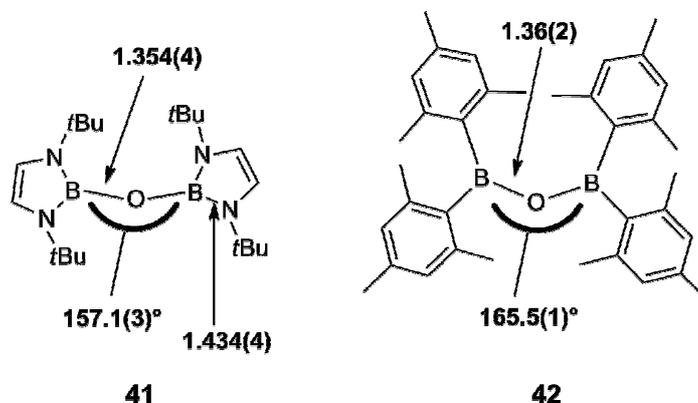


Abb. D27: Bisbor(ol)yxane **41**<sup>[56]</sup> und **42**<sup>[57]</sup> (Bindungslängen Å)

Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 15 abgebildet. Zum Vergleich der Bindungswinkel und Bindungslängen dienen das Bis(diazaborolyl)oxan **41** und Tetramesityldiboroxan **42**.

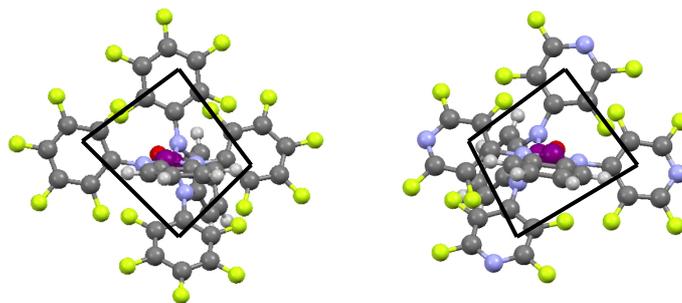
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **38** und **39**

	<b>38</b>		<b>39</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-O(1)	1.355(2)	B(1)-O(1)	1.366(2)
	B(2)-O(1)	1.368(2)		
	B(1)-N(1)	1.434(2)	B(1)-N(1)	1.440(3)
	B(2)-N(3)	1.437(2)		
	B(1)-N(2)	1.440(2)	B(1)-N(2)	1.423(2)
	B(2)-N(4)	1.429(2)		
	N(1)-C(1)	1.415(2)	N(1)-C(1)	1.435(2)
	N(3)-C(19)	1.424(2)		
	N(2)-C(2)	1.420(2)	N(2)-C(2)	1.423(2)
	N(4)-C(20)	1.417(2)		
	C(1)-C(2)	1.396(2)	C(1)-(2)	1.395(2)
	C(19)-C(20)	1.402(2)		
	N(1)-C(7)	1.415(2)	N(1)-C(7)	1.402(2)
	N(3)-C(25)	1.414(2)		
N(2)-C(13)	1.410(2)	N(2)-C(12)	1.401(2)	
N(4)-C(36)	1.409(2)			
<b>Bindungswinkel</b> [°]	B(1)-O(1)-B(2)	130.5(2)	B(1)-O(1)-B(1')	137.5(2)
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	BDB-BDB	71.1	BDB-BDB	62.6
	BDB-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	57.7-76.6	BDB-C <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N	52.2-61.2

BDB: Benzodiazaborolebene; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: Pentafluorphenylebene; C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N: Tetrafluorpyridylebene

Bei der Betrachtung der Molekülstrukturen der Diboroxane **38** und **39** ist zu festzustellen, dass alle endocyclischen Bindungen im erwarteten Bereich für Benzodiazaborole liegen.

Das Gleiche gilt für die B-O-Bindungen, die, wie in den Vertretern **41** und **42**, 1.35-1.37 Å betragen. Ein deutlicher Unterschied ist aber für die B-O-B Winkel zu beobachten. Für die Benzodiazaborol-Verbindungen sind diese Winkel deutlich kleiner [130.5(2)° (**38**) und 137.5(2)° (**39**)], als in **41** [157.1(3)°] und **42** [165.5(1)°].



**Abb. D28:** Einkristallstrukturen von **38** und **39** entlang einer Benzodiazaborolebene

Der große Bindungswinkel in **41** und **42** ist auf die sterische Hinderung der sperrigen Substituenten zurückzuführen. In Abbildung D28 erkennt man, dass sich die Perfluorarylsubstituenten rautenförmig um die BOB-Einheit anordnen.

### 2.2.3. Versuche zur Bestimmung der Lewisaciditäten von Benzodiazaborolen

Nachdem die größere Oxophilie ein erster Hinweis darauf ist, dass die Perfluorarylsubstituenten zu einer höheren Lewisacidität am Borzentrum führen, war das Ziel der weiteren Arbeiten eine Quantifizierung der Lewisacidität.

In der Literatur sind zur Bestimmung der Lewisacidität sowohl experimentelle, als auch theoretische Ansätze zu finden.

Zur experimentellen Quantifizierung werden in der Regel die Methoden von GUTMANN und CHILDS herangezogen. Bei der Methode nach GUTMANN *et al.* werden verschiedene Phosphanoxide verwendet, welche über das Sauerstoffatom an die Lewis-Säure koordinieren. Durch diese Adduktbildung verändert sich die chemische Verschiebung des <sup>31</sup>P-NMR Signales. Anhand der Differenz zum unkoordinierten Phosphanoxid wird die Lewisacidität quantifiziert.

CHILDS *et al.* verwendeten anstelle des Phosphanoxids verschiedene Aldehyde und Nitrile. Dabei hat sich die Bestimmung mittels Crotonaldehyd durchgesetzt, wobei mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie die chemische Verschiebung des H3-Protons bestimmt und in Korrelation zur Lewisacidität gesetzt wird.

## Ergebnisse und Diskussion

In theoretischen Studien wird die Lewisacidität quantitativ durch die Berechnung von den Fluoridionen-Affinitäten bestimmt. Dazu wird mit DFT Berechnungen die Reaktionsenthalpie bei der Komplexbildung von Fluoridionen ermittelt.

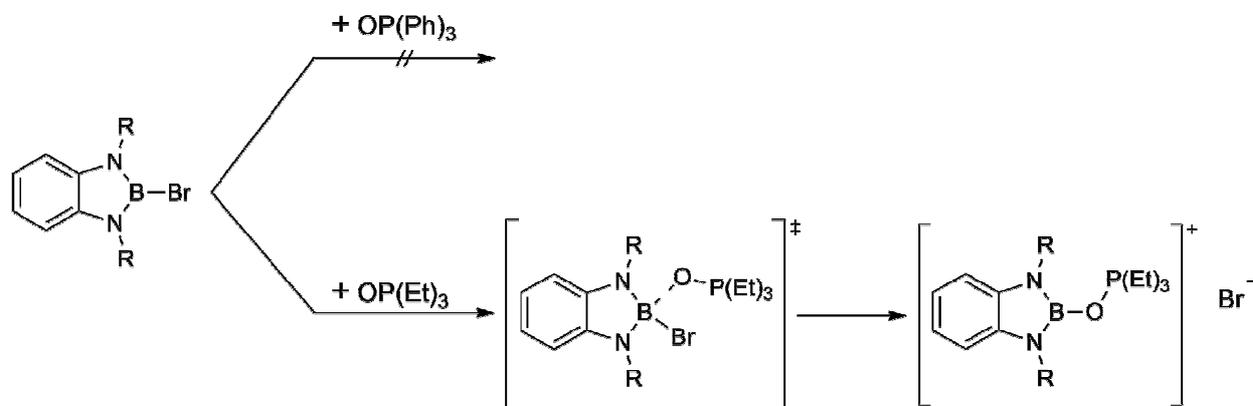
### 2.2.3.1. Experimentelle Bestimmung der Lewis-Acidität

Die experimentelle Bestimmung der Lewisacidität kann, wie schon erwähnt, nach den Methoden von CHILDS *et al.* mit Crotonaldehyd oder nach GUTMANN *et al.* mit Triethyl- bzw. Triphenylphosphanoxid erfolgen. Als Substrate für die Lewisaciditätsbestimmung wurden sowohl 2-Brombenzodiazaborole, 2-Hydrobenzodiazaborole als auch 2-Arylbenzodiazaborole getestet.

Die Methode nach CHILDS erweist sich für alle Substrate als ungeeignet, da der Crotonaldehyd mit den Substraten unter Zersetzung der Benzodiazaborole reagiert.

Die Methode nach GUTMANN ist mit verschiedenen Verbindungen durchgeführt worden. Neben den  $^{31}\text{P}$ -NMR- wurden auch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren aufgenommen, um eine Adduktbildung nachzuweisen.

Als erstes wurden die 2-Brombenzodiazaborole mit Triethyl- und Triphenylphosphanoxid behandelt (Abbildung D29).



**Abb. D29:** Versuche zur Bestimmung der Lewisacidität nach GUTMANN

Für die Experimente mit Triphenylphosphanoxid ist weder im  $^{11}\text{B}$ -NMR noch im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum eine Adduktbildung zu erkennen. Dies ist auf den großen Raumbedarf von Triphenylphosphanoxid zurückzuführen.

Das weniger voluminöse Triethylphosphanoxid ist demgegenüber zur Adduktbildung besser geeignet. Die Brombenzodiazaborole reagieren aber mit dem Triethylphosphanoxid unter Abspaltung des Bromidions, so dass die  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale nicht als Maß für die Lewisacidität herangezogen werden können. Im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum sind nach der Reaktion von

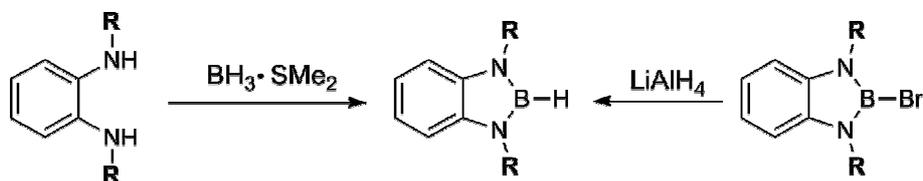
## Ergebnisse und Diskussion

Triethylphosphanoxid mit den Brombenzodiazaborolen Signale bei  $\delta \approx 19$  ppm zu beobachten. Diese deuten darauf hin, dass das Triethylphosphanoxid direkt an das Benzodiazaborol bindet. Eine genaue Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurde nicht durchgeführt.

Für 2-Arylbenzodiazaborole war die Methode ebenfalls ungeeignet. So ist nur im Fall „kleiner“ Reste wie z.B. den Ethylsubstituenten an den Stickstoffatomen der Benzodiazaborole eine Adduktbildung mit Triethylphosphanoxid zu beobachten. Befinden sich Phenylsubstituenten an den Stickstoffatomen, unterbleibt die Adduktbildung, so dass sich aus diesen Versuchen nur ein einzelner Wert ergibt.

Aus diesen Vorabergebnissen ist zu schließen, dass ein kleiner Substituent am Boratom benötigt wird, der keine gute Abgangsgruppe darstellt. Deshalb sind Synthesen zu 2-Hydro-1,3,2-benzodiazaborolen durchgeführt worden. Abbildung D30 zeigt die beiden möglichen Reaktionspfade.

Beim ersten Reaktionspfad wird das Hydrobenzodiazaborol aus einem Phenylendiaminderivat mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  durch Cyclokondensation unter  $\text{H}_2$ -Freisetzung gebildet. Der andere Reaktionspfad geht vom Brombenzodiazaborol aus, welches von Lithiumaluminiumhydrid zum Hydrobenzodiazaborol reduziert wird.<sup>[56, 58]</sup>

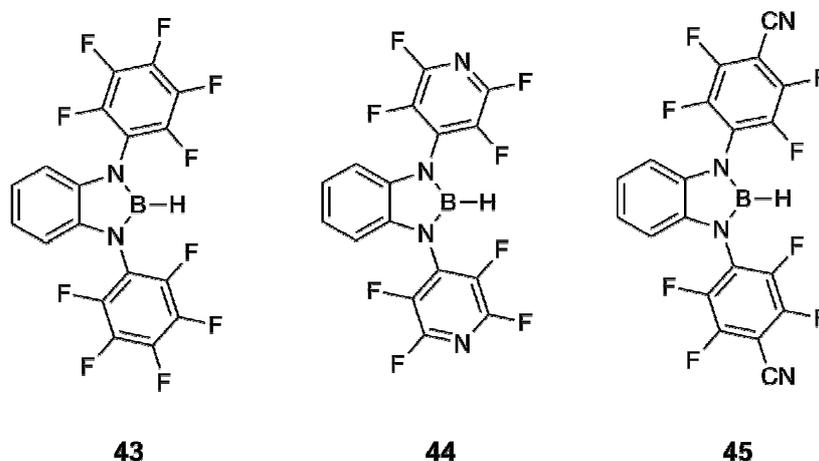


**R = Et, Dipp, Ad, Mes**

**Abb. D30:** Syntheserouten zu 2-Hydro-1,3,2-benzodiazaborolen

Für Benzodiazaborole mit *N*-Aryl- und *N*-Alkyl-Substituenten sind diese Syntheserouten beide untersucht. Auch das Pentafluorphenylderivat **43** ist aus dem Phenylendiamin **28** durch Cyclokondensation mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  in Toluol bei  $100^\circ\text{C}$  zugänglich. Die Hydrobenzodiazaborole **44** und **45** konnten bisher nicht gefasst werden, weil Nebenreaktionen auftreten, die sich in den  $^{11}\text{B}$ -NMR und den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zu erkennen geben. Bei Reaktionskontrollen sind unter anderem auch die erwarteten Resonanzen der 2-Hydrobenzodiazaborole bei  $\delta = 27\text{--}28$  ppm zu beobachten, aber im Bereich zwischen  $\delta = 5$  ppm und  $-20$  ppm finden sich ebenfalls eine Vielzahl von Signalen.

Die Reinsolierung der 2-Hydro-benzodiazaborole **43-45** ist aus zeitlichen Gründen nicht mehr gelungen, so dass die experimentelle Bestimmung ihrer Lewisacidität bis zu diesem Zeitpunkt nicht möglich war.



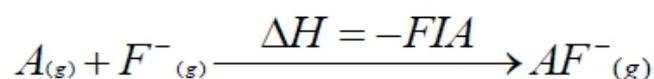
**Abb. D31:** 2-Hydro-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **43-45**

Dennoch haben die Experimente in diesem Kapitel deutliche Hinweise für eine Verstärkung der Lewisacidität des Borzentrums durch die Einführung der Perfluorarylreste deutlich geliefert.

Um dennoch eine quantitative Abschätzung der Lewisacidität zu erzielen, wurden die Fluoridionen-Affinitäten berechnet.

### 2.2.3.2. Theoretische Berechnung der Fluoridionen-Affinität von Benzodiazaborolen

Zur Quantifizierung der Lewisacidität hat sich in den vergangenen Jahren die Berechnung der Fluoridionen-Affinität etabliert, was auf die hohe Basizität der kleinen Fluoridionen zurückzuführen ist. Somit sollten diese Ionen mit allen Lewissäuren reagieren.<sup>[59]</sup> Die Berechnungen gehen auf die Arbeit von CHRISTE *et al.* zurück, welche im Jahr 2000 erstmalig die Fluoridionen-Affinität als quantitative Skala für die Lewisacidität vorschlugen und Fluoridionen-Affinitäten für eine Vielzahl von Lewissäuren berechneten.<sup>[60]</sup> Dabei ist zu beachten, dass die Berechnungen der Moleküle immer in der Gasphase durchgeführt werden ohne dabei äussere Faktoren wie etwa die Solvation mit zu berücksichtigen. Gleichung D1 zeigt, dass die Fluoridionen-Affinität die Energie ( $\Delta H$ ) ist, die bei der Bindung eines Fluoridionen ( $F^-$ ) an einer Lewissäure ( $A_{(g)}$ ) frei wird.

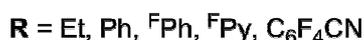
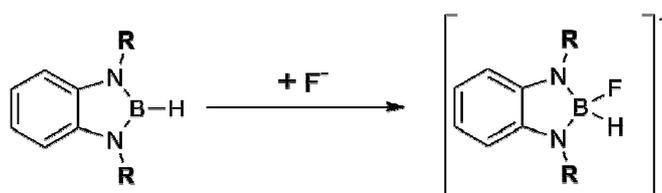


**Gleichung D1:** Definition der Fluoridionen-Affinität

## Ergebnisse und Diskussion

Nach dieser Definition entspricht Fluoridionen-Affinität der Bindungsenthalpie mit umgekehrtem Vorzeichen, welche schließlich als Maß für die Lewisacidität Verwendung findet.

In dieser Arbeit sind die Berechnungen mit B3LYP/6-311+G(2d,p) durchgeführt worden, wobei diese Methoden für kleine Moleküle sehr gut geeignet ist. Die Berechnungen beziehen sich dabei auf die allgemeine Reaktionsgleichung die in Abbildung D32 zu sehen ist.



**Abb. D32:** Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bestimmung der Fluoridionen-Affinität

Die quantenmechanischen Berechnungen wurde für die 2-Hydrobenzodiazaborole durchgeführt, bei denen die Substituenten am Ring variieren und auch die Benzodiazaborole mit den Ethyl- und Phenylgruppen exemplarisch neben den fluorierten Vertretern berücksichtigen. In Tabelle 16 sind die berechneten Fluoridionen-Affinitäten dieser Benzodiazaborole mit der von  $\text{BF}_3$  verglichen.

**Tabelle 16:** Berechnete<sup>a)</sup> Bildungsenthalpien der Fluorid-Komplexe

R =	Et	Ph	<sup>F</sup> Ph	<sup>F</sup> Py	$\text{BF}_3 \rightarrow \text{BF}_4^-$
$-\Delta H^{\text{a})}$ [kJ/mol]	193.4	245.9	298.4	350.9	324.7

a) B3LYP/6-311+G(2d,p)

Die berechneten Fluoridionen-Affinitäten machen den Einfluss der Substituenten an den Ringstickstoffatomen sehr deutlich. Das ethylsubstituierte Benzodiazaborol weist mit Abstand die niedrigste Fluoridionen-Affinität auf (FIA=193.4 kJ/mol). Diese Beobachtung deckt sich auch mit experimentellen Befunden aus vorangegangenen Arbeiten, wo die Fluoridionen-Addition anhand der Fluoreszenz-Spektren beobachtet wurde.<sup>[39]</sup>

Das phenylsubstituierte Benzodiazaborol (FIA=254.9 kJ/mol) zeigt erwartungsgemäß im Vergleich mit den ethylsubstituierten Benzodiazaborol eine erhöhte Fluoridionen-Affinität. Dieser Trend deckt sich ebenfalls mit den experimentellen Beobachtungen die J. KAHLERT im

Rahmen seiner Arbeit diskutiert hat.<sup>[42]</sup> Wie die photophysikalischen Daten (vgl. in Kapitel 1.2. und 1.3.) jedoch zeigen, reichen die elektronenziehenden Eigenschaften der Phenylgruppe noch nicht aus, um eine Umpolung des Benzodiazaboroles zu erreichen.

Durch die Einführung der Pentafluorphenylsubstituenten steigt die Fluoridionen-Affinität noch einmal deutlich auf  $FIA=298.4$  kJ/mol an. Diese Abstufung zwischen dem phenylsubstituierten und dem pentafluorphenylsubstituierten Benzodiazaborol wird unter anderem durch die Reaktivität gegenüber etherischen Lösungsmitteln widerspiegelt. Wie schon erwähnt, wird z.B. Diethylether durch das pentafluorphenylsubstituierte Benzodiazaborol gespalten, wohingegen das phenylsubstituierte keine Reaktion mit dem Ether eingeht. Durch die Einführung der Tetrafluorpyridylreste am Benzodiazaborolbaustein wird das Borzentrum nochmal deutlich acider ( $FIA=350.9$  kJ/mol). Damit ist 2-Hydro-1,3-bis(tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol bereits lewisacider als  $BF_3$  (324.7 kJ/mol).

Die experimentellen Befunde über die Oxophilie der Brombenzodiazaborole **30-32** stehen im Einklang mit dem Trend der berechneten Fluoridionen-Affinitäten.

Zusammengefasst zeigen die neuen 1,3-Bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole eine deutlich veränderte Reaktivität im Vergleich zu den Benzodiazaborolen mit Alkyl- und Aryl-Substituenten an den Stickstoffatomen. Um nun die neuen Benzodiazaborole bezüglich ihrer Akzeptoreigenschaften in „Push-Pull-Molekülen“ zu untersuchen, musste ein effizienter Syntheseweg für solche Donor-Akzeptorsysteme entwickelt werden.

### 2.3. Synthese von 2-Aryl-benzodiazaborolen

In der Vergangenheit sind zwei unterschiedliche Synthesemethoden für Aryl-benzodiazaborolen etabliert worden (Abbildung D33).

Der Reaktionsweg **A** führt über einen Halogen-Metall Austausch an Halogenaromaten und die anschließende Umsetzung der Organolithiumverbindung mit Brombenzodiazaborolen zu den gewünschten 2-Aryl-1,3,2-benzodiazaborolen.

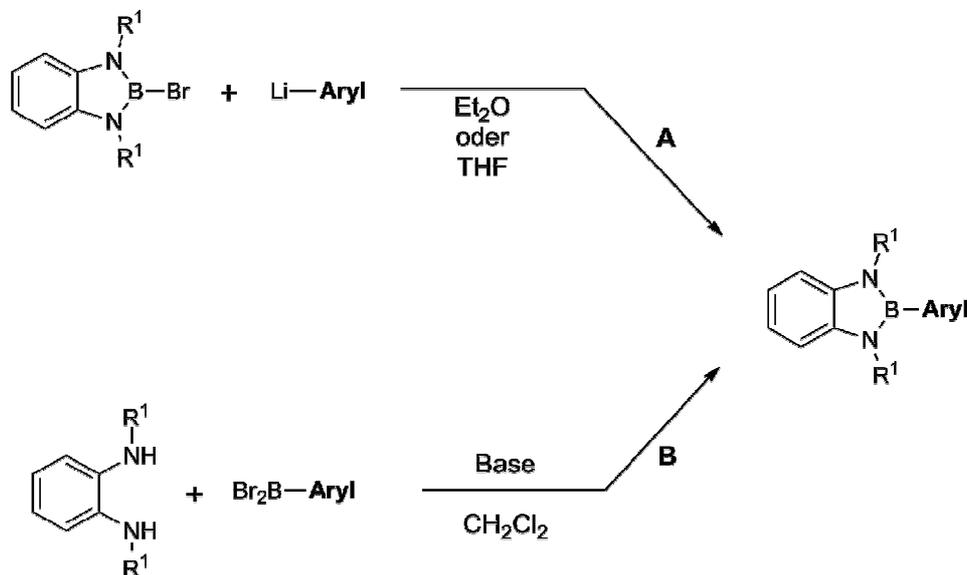
Reaktionsweg **B** startet mit einem Trimethylsilylaren, welches in Gegenwart von Bortribromid Trimethylbromsilan unter Bildung von Dibromborylarenen abspaltet.

Diese Dibromborylarene werden *in situ* mit Phenylendiaminen in Gegenwart einer Hilfsbase zu den Zielverbindungen kondensiert.

Für die Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole ist der Reaktionsweg über den Halogen-Metall-Austausch ausgeschlossen, da dieser nur in etherischen Lösungsmitteln in annehmbaren Ausbeuten stattfindet. Entfernt man das Lösungsmittel nach dem Halogen-Metall-Austausch, so bleiben immer Ethermoleküle zurück,

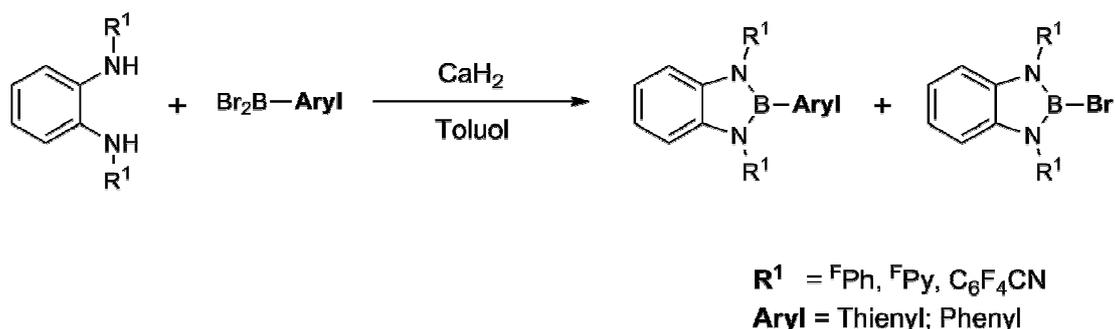
## Ergebnisse und Diskussion

die an das Metall koordiniert sind. Diese Etherrückstände führen bei der Reaktion mit 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborolen **30-32** zur Bildung von Etherspaltprodukten, bzw zur Rückbildung der Phenylendiamine. Diese Nebenprodukte sind schwer aus dem Produktgemisch zu entfernen und verhindern brauchbare Ausbeuten.



**Abb. D33:** Reaktionswege zur Synthese von 2-Aryl-1,3,2-Benzodiazaborolen

Die Reaktion über die Dibromborylspezies wird in der Regel in Dichlormethan oder Hexan durchgeführt, so dass hier Etherspaltungen ausgeschlossen sind. Dennoch treten auch auf diesem Synthesepfad Nebenreaktionen auf. Während der BBr<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>-Austausch quantitativ verläuft, wird bei der Reaktion mit den Phenylendiaminen **27-29** die Bildung der Brombenzodiazaborole **30-32** als Nebenprodukte beobachtet (Abbildung D34).

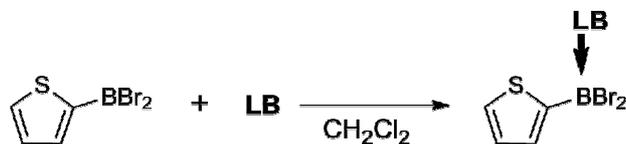


**Abb. D34:** Produkte der Synthese von 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole

Diese Nebenreaktionen werden auf die hohe Lewisacidität der Dibromborylspezies zurück geführt

### 2.3.1. Addukte von Dibromborylthiophen mit verschiedenen Lewisbasen

Die Reaktivität der Dibromborylarene kann abgesenkt werden, indem man diese mit einer sperrigen Lewisbase (LB) zu einem Addukt umsetzt (Abbildung D35).



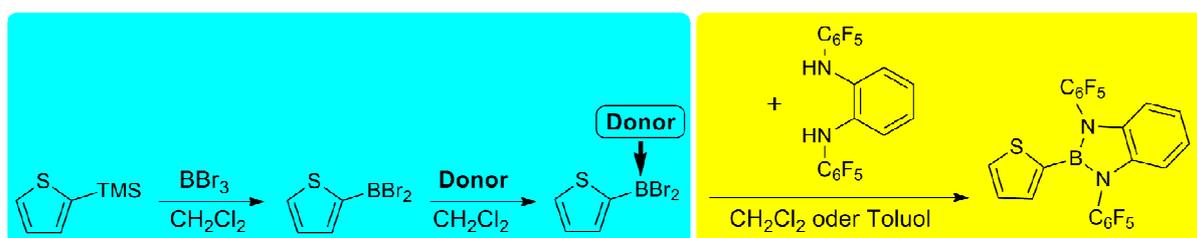
**Abb. D35:** Reaktion zum Dibromborylthiophen-Lewisbase Addukt

Es gibt viele Lewisbasen, die solche Addukte ausbilden, aber um den nachfolgenden Reaktionsschritt zu ermöglichen, müssen verschiedene Kriterien erfüllt werden:

1. Die Lewisbase darf keine weitere Reaktion mit dem Dibromborylaren eingehen
2. Das Addukt muss in der Folge die Weiterreaktionen mit den Diaminen ermöglichen
3. Die Lewisbase darf nicht mit den Phenylendiaminderivaten **27-29** reagieren

Als Lewisbasen, welche den aufgeführten Kriterien genügen, kommen tertiäre Amine bzw. Phosphine oder alternativ Dimethylsulfid in Frage. Bei den Aminen und Phosphinen ist es wichtig, dass diese sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen, wodurch die Rückspaltung des Adduktes begünstigt wird. Boran-Dimethylsulfid Addukte werden in der präparativen Synthese u.a. verwendet um 2-Hydrobenzodiazaborole zu erzeugen, wobei durch die zugeführte Wärme das Addukt gespalten und Dimethylsulfid freigesetzt wird.

Zur Synthese geht man von 2-Trimethylsilylthiophen aus, wobei nach dem  $\text{SiMe}_3\text{-BBr}_3$  Austausch die Adduktbildung in den  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren verfolgt wird. Über den Ablauf des zweiten Reaktionsschritts geben sowohl die  $^{11}\text{B}$ - als auch die  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren genauen Aufschluss (Abbildung D36)



**Abb. D36:** Reaktionssequenz über Dibromborylthiophen-Lewisbase Addukt zu den 2-Thienyl-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol

## Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse die sich aus den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren ergeben haben zusammengefasst. Für die Addukte sind die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebung ebenfalls angegeben.

**Tabelle 17:** Ergebnisse aus den NMR-Reaktionskontrollen während der Reaktionssequenz

Donor	Reaktionsschritt 1	$\delta (^{11}\text{B})^{\text{a)}$ [ppm]	Reaktionsschritt 2
Triethylamin	Adduktbildung	3.05	Unvollständige Reaktion
Pyridin	Adduktbildung	6.43	Keine Reaktion
Triphenylamin	Keine Adduktbildung	-----	-----
Diisopropyl-methylamin	Adduktbildung	-2.46	Unvollständige Reaktion
Dimethylsulfid	Adduktbildung	-2.24	Bildung von <b>30</b>
Triphenylphosphin	Adduktbildung	-7.52	Einheitliche Reaktion

a) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{C}_6\text{D}_6$

Die beiden Trialkylamine bilden Addukte mit Dibromborylthiophen aus, können aber nicht vollständig mit dem *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-phenylendiamin **27** umgesetzt werden. Pyridin bildet mit dem Dibromborylderivat sogar ein so starkes Addukt, dass der zweite Reaktionsschritt komplett ausbleibt. Demgegenüber ist das Triphenylamin sterisch zu anspruchsvoll und geht einer Adduktbildung aus dem Wege.

Dimethylsulfid bildet ein Addukt, welches wieder leicht in die Komponenten zerfällt und so die Nebenreaktion zum Brombenzodiazaborol **30** ermöglicht.

Triphenylphosphin bildet mit Dibromborylthiophen schnell ein stabiles Addukt aus, welches bei  $100^\circ\text{C}$  in Toluollösung wieder in die Komponenten zerfällt. Triphenylphosphin ist gegenüber dem 2-Aryl-benzodiazaborol inert.

Auch entstanden in den weiteren Testreaktionen mit den Phenylendiaminderivaten **28** und **29** ist die einheitliche Bildung der 2-Aryl-benzodiazaborole zu beobachten.

### 2.3.2. Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole 46-51

Nachdem mit Triphenylphosphin die optimale Lewisbase gefunden wurde, mussten nun noch die Reaktionsbedingungen bzw. die Reaktionsführung optimiert werden.

Bei der Synthese der Dibromborylarene muss zwischen dem Thiophen- und dem Phenylderivat unterschieden werden. Der  $\text{SiMe}_3\text{-BBr}_3$ -Austausch findet am Thiophengerüst sehr schnell statt und ist nach ca. 1 Stunde abgeschlossen. Demgegenüber dauert dieser Austausch beim Trimethylsilylbenzol bei Raumtemperatur 15-20 Stunden. Wenn ein kleiner

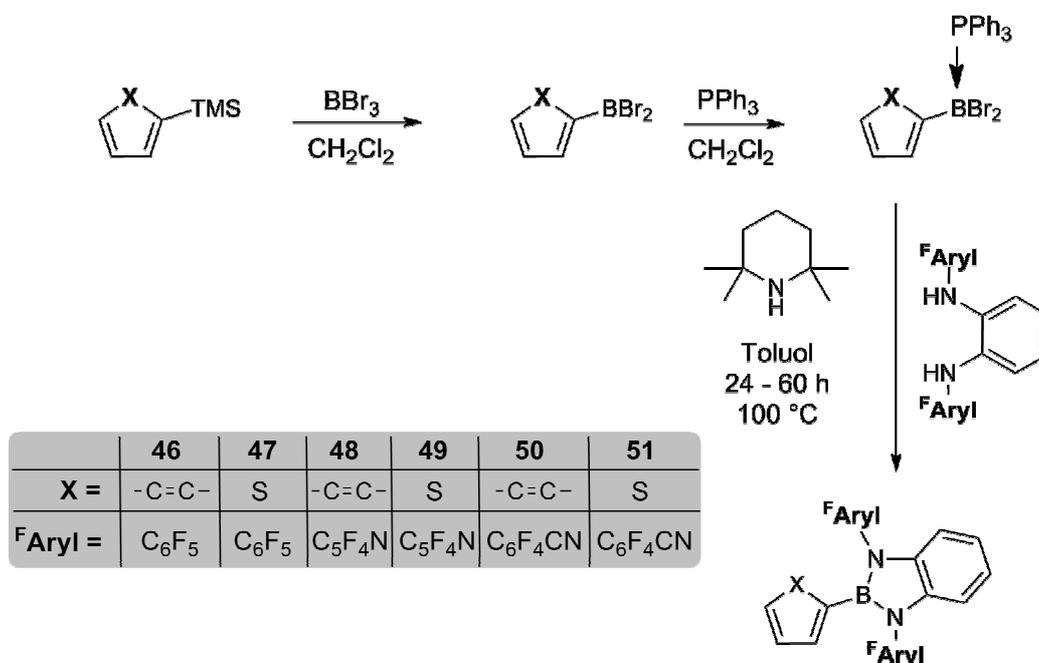
## Ergebnisse und Diskussion

Überschuss des Trimethylsilylarenes verwendet wird, kann anhand von  $^{11}\text{B}$ -NMR Reaktionskontrollen der Verbrauch von Bortribromid verfolgt werden.

Nach der quantitativen Bildung des Dibromborylaren wird frisch sublimiertes Triphenylphosphin im Überschuss in Dichlormethanlösung hinzugegeben. Die Adduktbildung ist in beiden Fällen sehr schnell und kann erneut mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektroskopie verfolgt werden.

Durch das Entfernen des Lösungsmittels, sowie aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum werden die Addukte als farblose Feststoffe gewonnen. Überschüssiges Triphenylphosphin muss nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, da es keine Folgereaktionen eingeht. Deshalb werden die Addukte, die im übrigen gegenüber Luftfeuchtigkeit im Gegensatz zu den Dibromborylderivaten stabil sind, direkt mit dem jeweiligen Phenylendiamin **27-29** in Toluol versetzt. Als Hilfsbase dient bei diesen Reaktionen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, weil diese sterisch anspruchsvolle Verbindung keine unerwünschten Nebenreaktionen eingeht. Weitere Vorteile sind, dass Tetramethylpiperidin leicht von Wasser zu befreien ist, als Flüssigkeit bei Raumtemperatur gut dosiert werden kann und die entstandenen Tetramethylpiperidinium-Salze in Toluol unlöslich sind. Die Reaktionsdauer ist abhängig von der Reaktivität der Phenylendiamine **27-29** und variiert von 24-60 Stunden.

Abbildung 37 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema zur Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **46-51**.



**Abb. D37:** Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole **46-51**

Nachdem die organischen Salze abfiltriert sind, wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Triphenylphosphin lässt sich aus dem erhaltenen Rohprodukt durch Sublimation bei maximal 100°C im Hochvakuum (**46-49**) oder durch Umkristallisieren (**50-51**) entfernen. Auch die Verbindungen **46** bis **49** werden im Anschluss an die Sublimation aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 30-70%.

### 2.3.3. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von 46-51

Die Verbindungen **46-49** sind farblose, **50** und **51** orangegelbe bis rein gelbe Feststoffe.

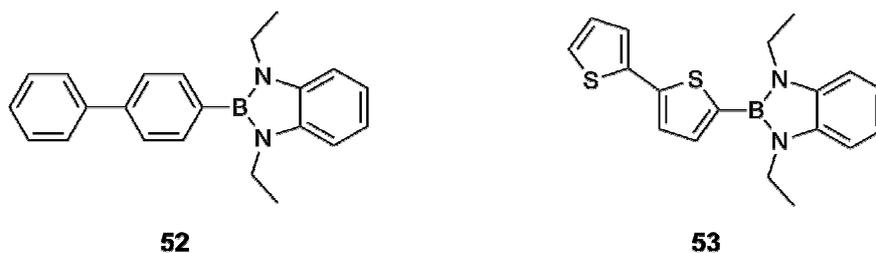
Im Gegensatz zu den bekannten 2-Aryl-1,3-bis(alkyl/aryl)-benzodiazaborolen, werden die Arylbenzodiazaborole **46-51** nicht von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff angegriffen. Dies lässt sich auf die Fluoratome zurückführen, die eine hydrophobe „Schutzhülle“ um das Borzentrum bilden. Somit sind alle sechs Verbindungen an der Luft über Monate lagerfähig. Die Pentafluorphenylderivate **46** und **47** können sogar wässrig aufgearbeitet werden, wohingegen sich **48-51** dabei zu den jeweiligen Phenylendiaminen zersetzen.

Die Arylbenzodiazaborole **46-49** sind in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Aus *n*-Hexan und *n*-Pentan können die Verbindungen bei niedrigen Temperaturen umkristallisiert werden, wobei allerdings nur mikrokristalline Feststoffe bzw. stark verzwillingte Präparate anfallen. Verbindung **50** und **51** sind in Alkanen schwer löslich.

**Tabelle 18:** <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Verbindungen **46-51** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

	<b>46</b>	<b>48</b>	<b>50</b>	<b>47</b>	<b>49</b>	<b>51</b>
$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	30.7	30.4	30.9	27.8	27.4	28.5

Sowohl die Phenylderivate **46**, **48** und **50** ( $\delta=30.4-30.9$  ppm), als auch die Thienylderivate **47**, **49** und **51** ( $\delta=27.8-28.5$  ppm) zeigen <sup>11</sup>B-Resonanzen (Tabelle 18), die im Vergleich mit anderen Arylbenzodiazaborolen, wie **52** ( $\delta=28.6$  ppm) oder **53** ( $\delta=26.2$  ppm), zu tiefem Feld verschoben sind (Abbildung D38). Diese Tieffeldverschiebung ist, wie bereits bei den Brombenzodiazaborolen **30-32** erwähnt, auf den Elektronenzug der Perfluorarylsubstituenten zurückzuführen.



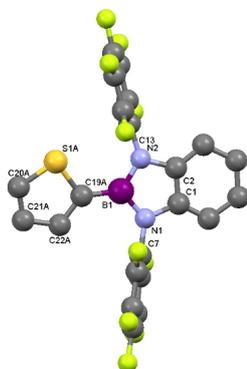
**Abb. D38:** 2-(4,4'-Biphenyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **52** und 2-(5'-2',2''-Dithienyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol **53**

In Tabelle 19 sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR Verschiebungen von **46-51** aufgelistet. Dabei sind keine signifikanten Änderungen (max.  $\Delta\delta=1$  ppm) der chemischen Verschiebungen der Fluoratome zu beobachten.

**Tabelle 19:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Verbindungen **46-51** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

	<b>46</b>	<b>48</b>	<b>50</b>	<b>47</b>	<b>49</b>	<b>51</b>
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-146.1 -154.3 -161.3	-88.0 -145.3	-131.7 -142.7	-145.2 -153.8 -160.9	-87.4 -144.3	-131.4 -142.1

In den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der Verbindungen **46-51** sind die erwarteten Resonanzen für die Protonen der Phenyl- bzw. Thienylsubstituenten neben den beiden Multipletts vom Benzodiazaborol zu finden. Diese Multipletts sind im Vergleich zu dem jeweiligen Brombenzodiazaborol um  $\Delta\delta=0.1-0.2$  ppm entschirmt. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren finden sich die erwarteten Resonanzen, wobei jene für das quartäre Kohlenstoffatom mit Kontakt zum Boratom fehlt, was auf das Quadrupolmoment des Boratoms zurückgeführt wird.



**Abb. D39:** Molekülstruktur von Verbindung **47** im Kristall

## Ergebnisse und Diskussion

Aus einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Dichlormethan konnten bei 4°C geeignete Einkristalle von **47** für eine Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden (Abbildung D39). In Tabelle 20 sind die wichtigsten Bindungslängen, sowie die relevanten Interplanarwinkel von Verbindung **47** und zum Vergleich von **53** angegeben.<sup>[37]</sup>

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **47** und **53**<sup>[37]</sup>

	<b>47</b>		<b>53</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-N(1)	1.433(9)	B(1)-N(1)	1.431(5)
	B(1)-N(2)	1.436(9)	B(1)-N(2)	1.440(4)
	N(1)-C(1)	1.417(8)	N(1)-C(1)	1.397(4)
	N(2)-C(2)	1.431(8)	N(2)-C(6)	1.392(4)
	C(1)-C(2)	1.376(8)	C(1)-C(6)	1.413(5)
	N(1)-C(7)	1.422(8)	N(1)-C(7)	1.464(4)
	N(2)-C(13)	1.423(7)	N(2)-C(9)	1.465(4)
	B(1)-C(19A)	1.541(10)	B(1)-C(11)	1.547(5)
	C(19A)-C(22A)	1.389(14)	C(11)-C(12)	1.379(4)
	C(22A)-C(21A)	1.442(17)	C(12)-C(13)	1.403(5)
	C(21A)-C(20A)	1.331(14)	C(13)-C(14)	1.375(4)
	C(20A)-S(1A)	1.699(14)	C(14)-S(1)	1.730(3)
	C(19A)-S(1A)	1.735(7)	C(11)-S(1)	1.736(3)
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	BDB-Thio	11.9	BDB-Thio	34.8
	BDB-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	69.1-69.3		

BDB: Benzodiazaborolebene; Thio: Thiophenebene; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: Pentafluorphenylebene

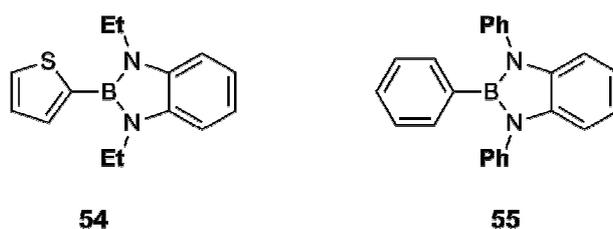
2-Thienyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol **47** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P212121 und enthält zwei meroedrisch verzwilligte Moleküle, die eine Fehlordnung in der Thiopheneinheit aufweisen.

Für die meisten Bindungsparameter weisen **47** und **53** keine signifikanten Unterschiede auf. Lediglich die Bindungen N(1)-C(7) [1.422(8) Å] bzw. N(2)-C(13) [1.423(8) Å] von **47** sind durch die Pentafluorphenylsubstituenten im Gegensatz zu den N(1)-C(7) [1.464(4) Å] bzw. N(2)-C(9) [1.465(4) Å] Bindungen in **53** verkürzt.

Des Weiteren ist der Interplanarwinkel zwischen der Benzodiazaborolebene und dem Thiophensubstituenten in **47** mit 11.9° deutlich spitzer als in **53** [34.8°]. Die Pentafluorphenylsubstituenten sind, wie im Diborolyloxan **38** um ca. 70° aus der Diazaborolebene heraus gedreht.

### 2.3.4. Photophysikalische Eigenschaften von Verbindungen 46-51

In den NMR-spektroskopischen und strukturellen Daten der Verbindungen **46-51** sind keine unerwarteten oder überraschenden Ergebnisse im Vergleich zu den literaturbekannten 2-Arylbenzodiazaborolen aufgetreten.



**Abb. D40:** Vergleichsverbindungen **54**<sup>[50]</sup> und **55**<sup>[61]</sup>

Demgegenüber zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren ein vollkommen neues Verhalten. In Tabelle 21 sind die wichtigsten photophysikalischen Daten zusammengefasst.

Die Absorptionsmaxima der Verbindungen **46-51** liegen alle im Bereich zwischen  $\lambda_{\max}=271$  bis 292 nm und weisen keine Solvatochromie auf. Das ist auch der Bereich in dem 2-Arylbenzodiazaborole mit Ethyl- (**54**:  $\lambda_{\max}=296$  nm)<sup>[50]</sup> oder Phenylsubstituenten (**55**:  $\lambda_{\max}=291$  nm)<sup>[61]</sup> an den Stickstoffatomen absorbieren (Abbildung D40).

Im Gegensatz zur Absorption sind die Emissionsmaxima **46-51** gegenüber jenen in **54** ( $\lambda_{\max,em}=382$  nm, THF) bzw. **55** ( $\lambda_{\max}=364$  nm, Dichlormethan) deutlich bathochrom verschoben, woraus hohe Stokes-Verschiebungen resultieren.

Es gibt, wie in Tabelle 21 zu erkennen ist, drei Emissionsmaxima, die von diesem grundsätzlichen Trend abweichen. So zeigt die Thienylverbindung **47** in Cyclohexan ein Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=353$  nm und in Dichlormethan zwei Maxima bei  $\lambda_{\max}=362$  und 503 nm. Die Thienylverbindung **49** mit Tetrafluorpyridylsubstituenten am Diazaborol emittiert in Cyclohexan bei  $\lambda_{\max}=363$  nm, während im polaren Dichlormethan nur noch eine langwellige Emission bei  $\lambda_{\max}=464$  nm zu beobachten ist. Die drei kurzwelligen Emissionsbanden ( $\lambda_{\max}=353$ ; 362; 363 nm) sind im selben Wellenlängenbereich zu finden, wie die Emission der Thienylverbindung **54**. Auch die jeweiligen Stokes Verschiebungen zwischen  $6500-8200$  cm<sup>1</sup> befinden sich in der gleichen Größenordnung, wie es für andere Arylbenzodiazaborole beobachtet wird (zwischen  $5000-8000$  cm<sup>-1</sup>).<sup>[37, 39, 61]</sup>

Dieser Vergleich legt nahe, dass es sich bei den drei kurzwelligen Emissionsbanden um jene handelt, die durch die Wechselwirkung zwischen dem Aren und dem Benzodiazaborol zustande kommen. Diese  $\pi$ - $\pi$ -Übergänge zeigen in den literaturbekannten Fällen nur eine geringe Solvatochromie, was ebenfalls bei Verbindung **47** deutlich wird (Solvatochrome Verschiebung  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}\rightarrow\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1200 cm<sup>-1</sup>). Allerdings beobachtet man bei dieser Verbindung noch ein weiteres Emissionsmaximum in Dichlormethan bei  $\lambda_{\max}=503$  nm. Somit muss noch ein anderer Übergang eine Rolle spielen, der eine größeres Dipolmoment im

## Ergebnisse und Diskussion

angeregten Zustand besitzt und auf den auch die starke Solvatochromie der Emissionsmaxima von **46-51** hindeutet. Darüber hinaus sind die hohen Stokes Verschiebungen von 10000-16800  $\text{cm}^{-1}$  erstaunlich. Unter den Prozessen, welche zu einer so deutlichen Vergrößerung der Stokes Verschiebungen beitragen, findet sich u.a. die Konformationsänderung z.B. durch Rotationen, denn durch Konformationsänderungen geht Energie verloren.<sup>[5a]</sup>

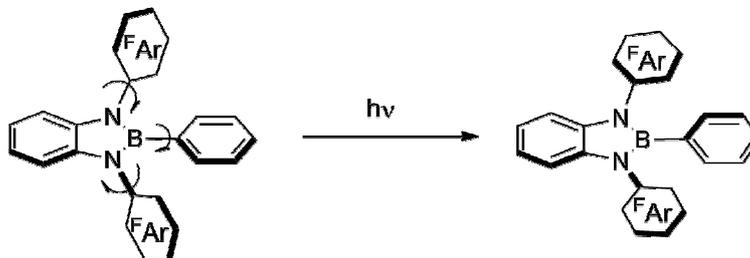
**Tabelle 21:** Photophysikalische Daten der 2-Aryl-benzodiazaborole **46-51**

Verb.		$\lambda_{\text{max,Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max,Em}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Stokes shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>46</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	283	35300	11350	405	24200	11100	3
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	283	35300	6960	489	19600	15700	<1
<b>47</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	291	34400	10430	353	27900	6500	8
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	292	34200	16340	503	19100	15100	<1
<b>48</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	275	36400	18420	419	23200	13200	1
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	271	37000	20400	477	20200	16800	<1
<b>49</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	281	35600	12260	363	27400	8200	1
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	280	35700	2130	464	20700	15000	<1
<b>50</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	287	34800	7800	417	23500	11300	3
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	281	35600	18370	472	20600	15000	5
<b>51</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	289	34600	7110	408	24100	10500	1
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	290	34500	24110	483	20300	14200	2

Die Verbindungen **46-51** sind im Grundzustand wahrscheinlich ähnlich orientiert, wie es aus der Röntgenstrukturanalyse von **47** deutlich wird. Dabei sind die Perfluorarylsubstituenten um ca. 70° zur Benzodiazaborolebene verdreht, wohingegen der Thienyl- bzw. Phenylsubstituent nahezu planar zur Benzodiazaborolebene stehen. Bei der Anregung kann es zu einer Konformationsänderung kommen, wobei der Thienyl-/Phenylsubstituent am Bor aus der Benzodiazaborolebene heraus gedreht wird und gleichzeitig ein oder beide Perfluorarylsubstituenten in die Benzodiazaborolebene eingeebnet werden. Eine ähnliches

## Ergebnisse und Diskussion

Verhalten ist von YAMAGUCHI *et al.* erstmalig 2013 beschrieben worden.<sup>[62]</sup> Für die Verbindungen **46-51** folgt aus dieser Reorganisation ein CT-Übergang vom Benzodiazaborol auf die Perfluorarylstsubstituenten, der gleichzeitig einen stark polaren angeregten Zustand liefert. Abbildung D41 zeigt die Orientierung vor und nach der Anregung.



**Abb. D41:** Schematische Darstellung der Reorganisation nach der Anregung mit UV-Licht

Die Tatsache, dass die langwellige Emission aus dem CT-Übergang zwischen dem Benzodiazaborol und den Perfluorarylstsubstituenten resultiert, kann anhand der Emissionsdaten von Brombenzodiazaborol **31** nachgewiesen werden. Dieses Brombenzodiazaborol ist das erste, von dem UV/Vis- und Fluoreszenzdaten erhalten werden konnten. Verbindung **31** absorbiert in Cyclohexan bei  $\lambda_{\max}=281$  nm und in Dichlormethan bei  $\lambda_{\max}=272$  nm. Aufgrund des oben diskutierten CT-Überganges zu den Tetrafluorpyridylsubstituenten emittiert **31** in Cyclohexan bei  $\lambda_{\max}=477$  nm und in Dichlormethan bei  $\lambda_{\max}=502$  nm. Diese Banden sind, was die Werte in Dichlormethan betrifft, in der selben Region zu finden, wie die Emissionsbanden von **47** ( $\lambda_{\max}=503$  nm) und **48** ( $\lambda_{\max}=477$  nm) in Dichlormethan. Die hypsochrome Verschiebung dieser Emissionsbanden im Vergleich zu **31**, wird auf den Arylstsubstituenten am Borzentrum und die Reorganisation der Substituenten am BN-Heterocyclus vor der Emission zurückgeführt.

Die 2-Arylbenzodiazaborole **46-51** geben nur schwache Quantenausbeuten von maximal 8%. Im Gegensatz dazu hat **55** eine Quantenausbeute von 41%. Die beobachteten Quantenausbeuten decken sich ebenfalls mit den Quantenausbeuten, die YAMAGUCHI *et al.* in ihrer Publikation diskutiert haben und belegen, dass die Konformationsänderungen einen eindeutigen Einfluss auf die Quantenausbeute haben.<sup>[62]</sup>

Nachdem die 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-benzodiazaborole **46-51** in den photophysikalischen Daten deutliche Unterschiede im Vergleich zu den 2-Aryl-1,3-bis(alkyl/aryl)-benzodiazaborolen zeigen, ist zu erwarten, dass auch das Verhalten in Donor-Akzeptor Verbindungen ein anderes ist. Dazu werden analog zu Kapitel 1 zunächst die unverbrückten Systeme synthetisiert und charakterisiert.

## 2.4. Synthese von Carbazolyl-benzodiazaborole 56-58

Im Gegensatz zu den 2-Arylbenzodiazaborolen **46-51** sind die Carbazolylbenzodiazaborole **56-58** aus der Reaktion von Lithiumcarbazolid **4** mit dem jeweiligen Brombenzodiazaborol **30-32** zugänglich, da diese Reaktion in *n*-Hexan ohne die Verwendung von etherischen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann (Abbildung D42).

Zunächst wird das Lithiumcarbazolid **4** durch die Deprotonierung von Carbazol **1** mit einem Überschuss (1.2 Äquivalente) *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan bei Raumtemperatur erzeugt. Verbindung **4** wird nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden abfiltriert und erneut in *n*-Hexan suspendiert, bevor die Toluollösung des jeweiligen Brombenzodiazaborols **30-32** hinzuge tropft wird. Die Suspension rührt man 30 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt. Die erhaltenen Rohprodukte werden durch Kristallisation gereinigt..

Die farbigen Produkte (**56** blass blau, **57** beige, **58** beige) werden in Ausbeuten von 50-80% erhalten.

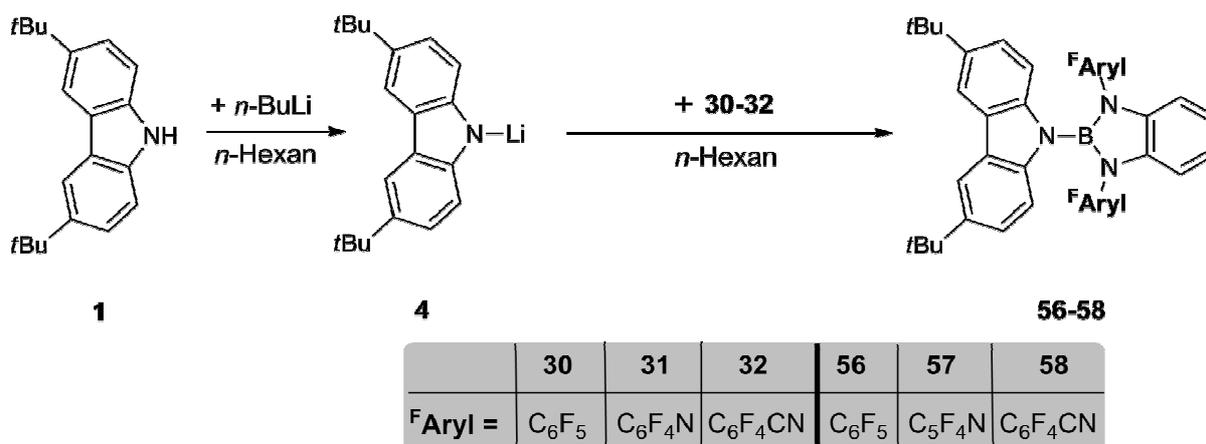


Abb. D42: Synthese der Carbazolylborane **56-58**

Die Carbazolylbenzodiazaborole **56-58** sind ebenso, wie die 2-Arylbenzodiazaborole **46-51**, als Feststoffe inert gegenüber Luftfeuchtigkeit. Eine wässrige Aufarbeitung der Ansätze muss jedoch vermieden werden, da sie zur Rückbildung der Phenylendiamine führt.

Ihre Löslichkeit ist erneut von den Perfluorarylsubstituenten abhängig (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>>C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN). Verbindungen **57** und **58** sind in Alkanen sehr schlecht, in aromatischen und chlorierten Lösungsmittel jedoch gut löslich. Demgegenüber ist **56** auch in den Alkanen moderat löslich. Die <sup>11</sup>B-NMR und <sup>19</sup>F-NMR Daten sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

### 2.4.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften von Carbazolyl-benzodiazaborole 56-58

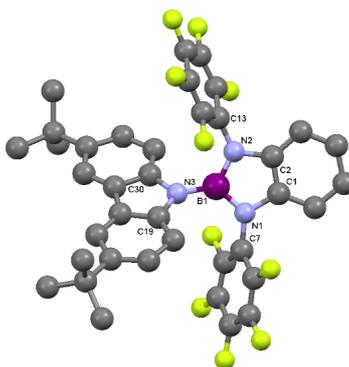
Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen von **56-58** sind im Vergleich zu den Brombenzodiazaborolen **30-32** leicht zu tiefem Feld verschoben, was sowohl vom Trend als auch in der Größenordnung (maximale Änderung um 2 ppm) den Carbazolylboranen **8** und **9** entspricht. Auch die Resonanzen der  $^{19}\text{F}$ -Atome zeigen nur leichte Veränderungen im Vergleich zu den Brombenzodiazaborolen **30-32** (siehe Kapitel 2.3.3). In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sind keine signifikanten Unterschiede zwischen **56-58** und **8** bzw. **9** zu erkennen.

**Tabelle 22:**  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Verbindungen **56-58** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

	<b>56</b>	<b>57</b>	<b>58</b>
$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	26.7	26.7	28.1
$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	-146.2	-87.3	-130.5
	-153.3	-145.3	-141.6
	-160.5		

Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Benzodiazaborole erfahren also durch den Carbazolsubstituenten keine Veränderungen.

Beim Umkristallisieren von **56** aus *n*-Hexan wurde ein Einkristall erhalten, der trotz der mangelhaften Qualität einige Aussagen zur Struktur erlaubt (Abbildung D43).



**Abb. D43:** Molekülstruktur von **56** im Kristall

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , wobei drei unterschiedliche Moleküle in der asymmetrischen Einheit zu finden sind. In Tabelle 23 sind ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel, sowie die Interplanarwinkel von einem Molekül aufgelistet. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Molekülen sind auf Grund der großen Standardabweichungen nicht signifikant.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **56**

		<b>56</b>
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-N(1)	1.429(12)
	B(1)-N(2)	1.426(11)
	B(1)-N(3)	1.439(12)
	N(1)-C(1)	1.413(9)
	N(2)-C(2)	1.406(10)
	N(1)-C(7)	1.411(9)
	N(2)-C(13)	1.415(10)
	C(1)-C(2)	1.377(10)
	N(3)-C(19)	1.417(8)
	N(3)-C(30)	1.401(9)
<b>Torsionswinkel</b> [°]	N(1)-B(1)-N(3)-C(30)	133.7
	N(2)-B(1)-N(3)-C(19)	126.6
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	BDB-Cbz	50.2
	BDB-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	63.4 und 70.6

BDB: Benzodiazaborolebene; Cbz: Carbazolebene; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: Pentafluorphenylebene

Im Vergleich zur Molekülstruktur von Verbindung **8** ist die Bindung B(1)-N(3) verkürzt, auch wenn beide innerhalb der dreifachen Standardabweichung identisch erscheinen. Eine vergleichbare Bindungsverkürzung ist beim Vergleich von Carbazolylbenzodiazaborol **8** und Carbazolyldimesitylboran **10** beobachtet worden. Die weiteren endo- und exocyclischen Bindungen befinden sich in einem für Benzodiazaborole typischen Längenbereich. Auch die Atomabstände innerhalb des Carbazolteils zeigen keine signifikanten Unterschiede. Gleiches gilt für die Torsionswinkel der Verbindungen **56** und **8**.

Die Interplanarwinkel zwischen der Benzodiazaborolebene und den Pentafluorphenylsubstituenten betragen erneut ca. 70°, wohingegen die Carbazolebene nur um 50.2° gegenüber der Diazaborolebene verdreht ist. Damit ist dieser Interplanarwinkel etwas geringer als der kleinste, der für Verbindung **8** beobachtet wurde. Die Pentafluorphenylsubstituenten verhindern aber, dass sich die beiden Einheiten in einer Ebene anordnen.

Ob es sich bei den Verbindungen **56-58** dennoch um Donor-Akzeptor Verbindungen handelt, soll anhand der photophysikalischen Messungen entschieden werden.

### 2.4.2. Photophysikalische Eigenschaften der Carbazolylborane 56-58

Die photophysikalischen Daten von Carbazol **1** sind bereits in Kapitel 1.2.2. aufgeführt worden. Die Absorptionsmaxima von **1** liegen bei ca.  $\lambda_{\text{max}}=296$  und 330 nm. Im Vergleich zu den Verbindungen **56-58** sind somit keine neuen Absorptionsbanden zu erkennen. Darüber hinaus ist keine Solvatochromie der Absorptionsmaxima dieser Verbindungen zu beobachten.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Emissionsmaxima von **56-58** sind ebenfalls lösungsmittelunabhängig und befinden sich im Bereich zwischen  $\lambda_{\text{max}}=338$  bis 353 nm. Das Emissionsmaximum von Carbazol **1** ist ebenfalls bei  $\lambda_{\text{max}}=344$  nm (Cyclohexan) und  $\lambda_{\text{max}}=352$  nm (Dichlormethan) zu finden. Die Stokes Verschiebungen von **56-58** sind ebenso wie die Quantenausbeuten in der gleichen Größenordnung wie beim Carbazolbaustein angesiedelt.

Damit ist eindeutig nachgewiesen, dass auch die perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolbausteine keine Donor-Akzeptor Verbindungen mit dem Carbazolkörper bilden und im Gegensatz zu den Carbazolylboranen **8** und **9** noch nicht einmal zur Verstärkung der Quantenausbeute beitragen.

**Tabelle 24:** Photophysikalische Daten der Carbazolderivate **8-10** und von **1** und *t*Bu-BDB

Verb.		$\lambda_{\text{max,Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max,Abs}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{max,Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max,Em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>56</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	295	33900	19260	338	29400	800	
		331	30200	3930				
	THF	295	33900	17930	353	28300	1900	
		331	30200	4160				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	33900	15830	353	28300	1800	
		332	30100	3530				
<b>57</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	22770	345	29000	1800	24
		325	30800	2730				
	THF	297	33700	15830	353	28300	2100	26
		329	30400	1730				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296	33800	16190	350	28600	2200	7
		325	30800	3160				
<b>58</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	17900	343	29100	700	21
		336	29800	3400				
	THF	297	33700	48000	352	28400	2100	4
		328	30500	2520				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	289	34600	26900	348	28700	1900	7
		327	30600	6700				

Diese Ergebnisse überraschen nicht, denn schon aus der Molekülstruktur von **56** geht hervor, dass die Raumerfüllung der Perfluorarylsubstituenten am Benzodiazaborol keine planare Anordnung der beiden Molekülteile zueinander erlaubt. Dies wird durch die Darstellung der Molekülstruktur von **56** als Kalottenmodell eindrucksvoll verdeutlicht (Abbildung D44).

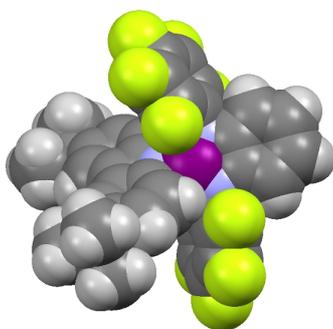


Abb. D44: Molekülstruktur von **56** als Kalottenmodell

### 2.5. Synthese der Carbazole **59-60**

Um der sterischen Hinderung entgegen zuwirken, sollen, wie schon im ersten Abschnitt dieser Arbeit,  $\pi$ -Systeme als Brücken zwischen die funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Um die  $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen aufzubauen, werden zunächst die Trimethylsilylderivate **59** und **60** dargestellt (Abbildung D45).

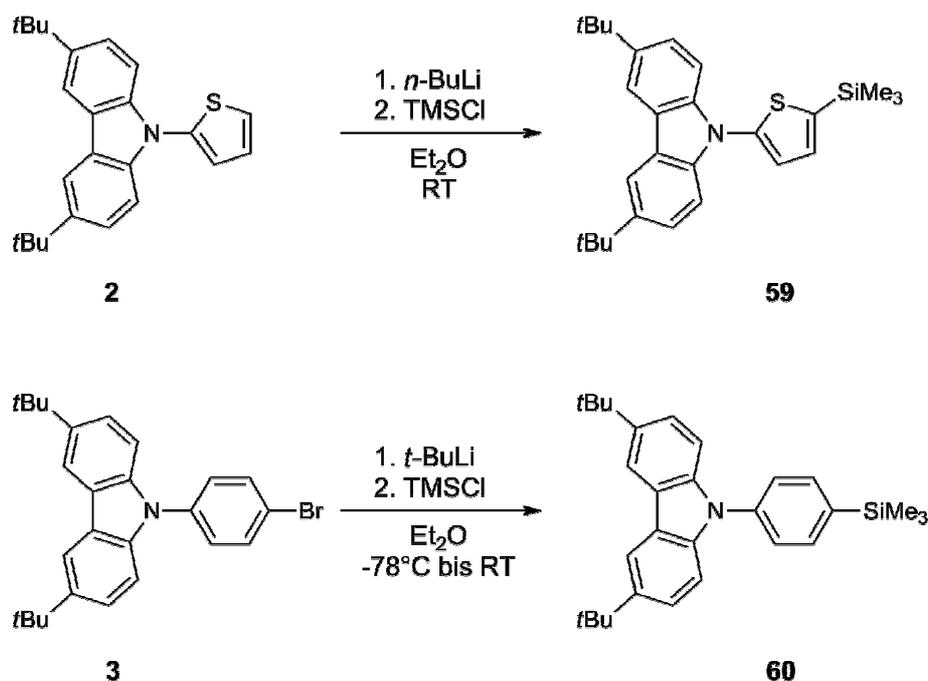


Abb. D45: Synthese der Verbindungen **59** und **60**

Dazu wird das Thienylcarbazol **2** zunächst in etherischer Lösung bei Raumtemperatur mittels *n*-Butyllithium deprotoniert. Nach der Reaktionszeit von einer Stunde fügt man Trimethylchlorsilan hinzu und rührt den Ansatz weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur. Hierauf wird Wasser hinzugegeben und die organische Phase mehrfach ausgeethert. Das aus den getrockneten Extrakten gewonnene Rohprodukt wird aus Ethanol kristallisiert, wobei die Verbindung **59** als cremefarbene Nadeln in 52% Ausbeute anfällt.

Zur Synthese des Carbazols **60** wird ein Halogen-Metall-Austausch an Bromphenylcarbazol **3** mit *t*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt und das Lithiumorganyl anschließend mit Trimethylsilylchlorid derivatisiert. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird Produkt **60** quantitativ als analysenreiner farbloser Feststoff gewonnen.

In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Produkte treten die Protonenresonanzen der Trimethylsilylgruppe als Singulets bei  $\delta=0.46$  (**59**) und  $0.38$  ppm (**60**) auf. Zusätzlich geben die beiden Protonen der Thienylgruppe in Verbindung **59** zu Dubletts bei  $\delta=7.56$  und  $7.28$  ppm Anlaß. Die vier Phenylprotonen der Verbindung **60** werden ebenfalls als Dubletts bei  $\delta=7.57$  und  $7.74$  ppm beobachtet.

In den  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren von **59** und **60** gibt sich die TMS-Gruppe durch Singulets bei  $\delta=-0.04$  und  $-0.8$  ppm zu erkennen. Die übrigen Resonanzen sind im Vergleich zu **2** bzw. **3** unverändert geblieben.

### 2.6. Synthese der $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 61-64

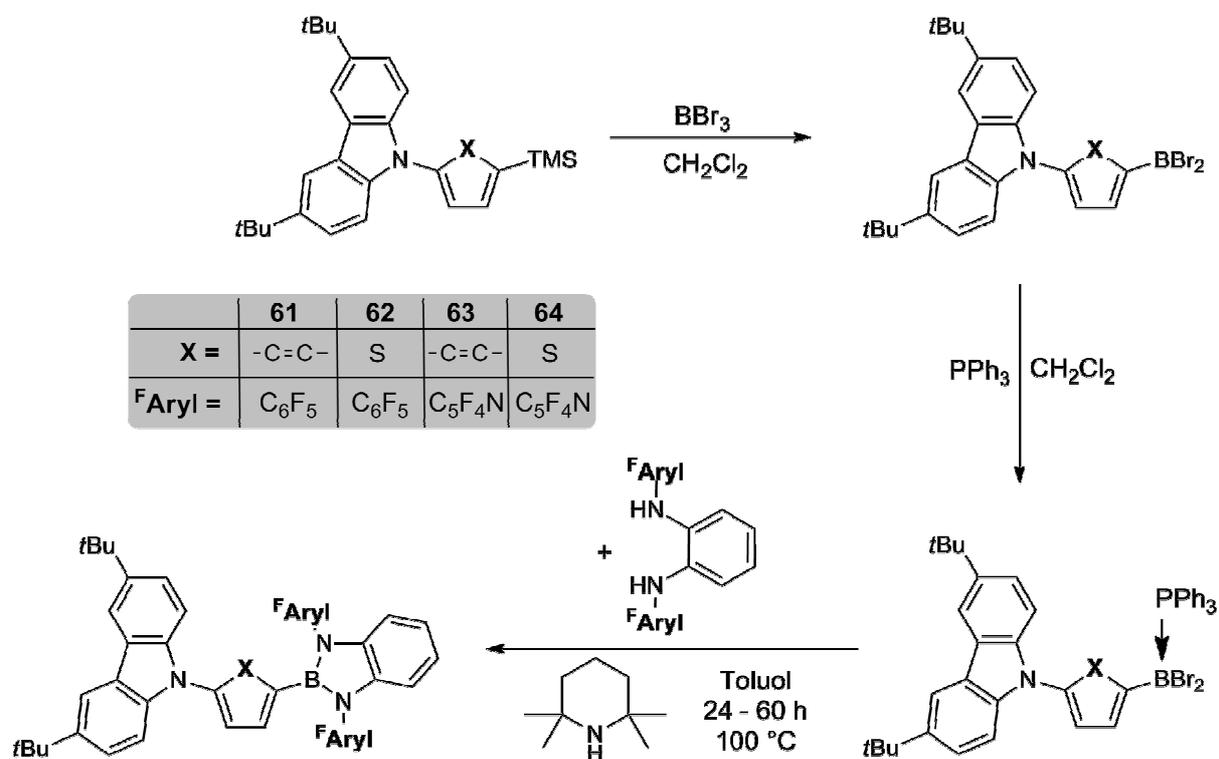
Die Verbindungen **59** und **60** können auf demselben Syntheseweg in  $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen überführt werden, wie die 2-Arylbenzodiazaborole **46-51**.

Im ersten Reaktionsschritt führt man einen  $\text{SiMe}_3\text{-BBr}_3$  Austausch durch, wobei ein Überschuss (1.04 eq.)  $\text{BBr}_3$  eingesetzt wird. Dieser Austausch ist bei der Thienylverbindung **59** innerhalb von 2 Stunden beendet, wohingegen die Phenylverbindung **60** eine Reaktionszeit von ca. 16 Stunden benötigt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile einschließlich des überschüssigen  $\text{BBr}_3$  im Hochvakuum abgezogen. Das Dibromborylderivat wird in Dichlormethanolösung mit Triphenylphosphin komplexiert.

Nach ca. 2 Stunden befreit man das Dibromboryl-Triphenylphosphin-Addukt im Vakuum vom Lösungsmittel. Danach mischt man Toluol, Tetramethylpiperidin und das entsprechende Phenylendiamin **27** oder **28** hinzu und erwärmt den Ansatz für ca. 60 Stunden auf  $100^{\circ}\text{C}$ . Der Reaktionsverlauf wird dabei mittels Heterokern-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden die organischen Salze abfiltriert. Im Fall der Verbindungen **61-63** wird freies Triphenylphosphin durch Sublimation im Hochvakuum entfernt. Verbindung **64**

## Ergebnisse und Diskussion

wird in Gegenwart von Kupfer(I)iodid in *n*-Pentan suspendiert, wobei sich ein schwer löslicher Kupfetriphenylphosphin-Komplex bildet. Nach erneutem Filtrieren ist spektroskopisch kein Triphenylphosphin mehr nachweisbar.



**Abb. D46:** Syntheseprinzip für die  $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen **61-64**

Die beiden phenylenverbrückten Verbindungen **61** und **63** sind in *n*-Hexan schlecht löslich und werden deshalb durch Extraktion des Sublimationsrückstandes als analysenreine, farblose, amorphe Feststoffe in moderaten Ausbeuten isoliert (Ausbeuten **61**: 52%; **63**: 60%). Eine Hexanlösung der Thienylverbindung **62** wird nach der Sublimation nochmals filtriert und aus dem klaren Filtrat Verbindung **62** in 45%iger Ausbeute als gelber amorpher Feststoff isoliert. Verbindung **64** wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan in Form gelber Kristalle gewonnen (Ausbeute 16%).

Die Verbindungen mit den Tetrafluorcyanophenyl-Substituenten wurden auf die gleiche Weise synthetisiert, konnten jedoch bisher nicht rein erhalten werden.

Die Verbindungen **61-64** sind zwar als Feststoffe an der Luft beständig, zersetzten sich aber in feuchten Solventien unterschiedlich schnell. Dabei werden die Phenyldiamine **27** und **28** und die entsprechenden Boronsäuren gebildet.

Das Löslichkeitsverhalten von **61-64** ist von verbrückenden  $\pi$ -System und den Perfluorarylsubstituenten abhängig. Die Thienylverbindungen **62** und **64** sind in den gängigen organischen Lösungsmittel gut löslich, wobei die Präsenz von Tetrafluorpyridylresten generell eine etwas schlechtere Löslichkeit in Alkanen bedingt.

Die phenylenverbrückten Verbindungen **61** und **63** sind analog zu Verbindung **15** ebenfalls schlecht in *n*-Hexan löslich. In Aromaten, wie Benzol und Toluol und in Chlorkohlenwasserstoffen lösen sich **61** und **63** sehr gut. Bei diesen beiden Verbindungen ist der Einfluss der Perfluorarylsubstituenten marginal.

### 2.6.1. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 61-64

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR Verschiebungen der phenylenverbrückten Verbindungen **61** und **63** betragen  $\delta=29.4$  und  $30.7$  ppm, während die thienylverbrückten Verbindungen **62** und **64** bei höheren Feld absorbieren ( $\delta=27.7$  und  $28.9$  ppm). Die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen liegen somit im Erwartungsbereich von anderen 2-Phenyl/Thienyl-1,3,2-benzodiazaborolen (Tabelle 25).

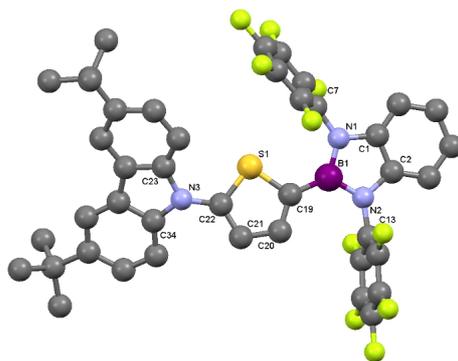
**Tabelle 25:** Heterokern NMR-Daten von Verbindungen **61-64** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

	<b>61</b>	<b>63</b>	<b>62</b>	<b>64</b>
$\delta$ ( $^{11}\text{B}$ ) [ppm]	30.7	29.4	27.7	28.9
$\delta$ ( $^{19}\text{F}$ ) [ppm]	-144.8	-87.7	-145.2	-87.4
	-154.1	-145.1	-153.3	-144.7
	-160.6		-160.6	

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen ebenfalls nur minimale Änderungen im Vergleich zu den 2-Arylbenzodiazaborolen **46-49**. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren sind ebenfalls keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu **46-49** bzw. **14** und **15** zu erkennen.

Somit hat der Carbazolsubstituent auch auf die NMR-Verschiebungen der neuen perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolbausteine keinen Einfluss.

Von Verbindung **62** wurde aus *n*-Pentan bei  $-20^\circ\text{C}$  für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gezüchtet (Abbildung D47).



**Abb. D47:** Molekülstruktur von Verbindung **62** im Kristall

Benzodiazaborol **62** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$ , wobei sowohl die Carbazol-, als auch die Thiophen und die Benzodiazaborolringe planar sind. Der Interplanarwinkel zwischen dem Carbazol- und dem Thiophenbaustein beträgt  $42^\circ$ , wohingegen jener zwischen dem Thiophen und dem Benzodiazaborol mit  $10^\circ$  deutlich kleiner ist und somit fast eine planare Anordnung beider Ringglieder erreicht. Auch im Vergleich zum Carbazolyl-thienylbenzodiazaborol **14** ist diese nahezu planare Anordnung bemerkenswert. Auch die Verdrillung der funktionellen Gruppen zueinander ist in **62** mit  $42^\circ$  sehr viel geringer als in Verbindung **14** ( $65^\circ$ ).

**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungslängen und Winkel der Verbindung **62**

	<b>62</b>	
<b>Bindungslängen</b> [Å]	B(1)-N(1)	1.440(4)
	B(1)-N(2)	1.441(4)
	N(1)-C(1)	1.421(4)
	N(2)-C(2)	1.411(4)
	N(1)-C(7)	1.415(4)
	N(2)-C(13)	1.417(4)
	C(1)-C(2)	1.397(4)
	B(1)-C(19)	1.530(5)
	N(3)-C(22)	1.405(4)
	N(3)-C(23)	1.416(4)
	N(3)-C(34)	1.412(4)
<b>Torsionswinkel</b> [°]	N(1)-B(1)-C(19)-C(20)	-176.3
	N(2)-B(1)-C(19)-S(1)	-167.4
	C(21)-C(20)-N(3)-C(23)	150.7
	S(1)-C(20)-N(3)-C(34)	129.7
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	Cbz-Thio	42.0
	Thio-BDB	10.1
	BDB-Cbz	42.1
	BDB-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	65.2 und 87.6

BDB: Benzodiazaborolebene; Thio: Thiophenebene; Cbz: Carbazolebene; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: Pentafluorphenylebene

## Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Pentafluorphenylsubstituenten sind zur Benzodiazaboroleinheit um  $65^\circ$  bzw.  $87^\circ$  verdreht, was auch in den Strukturen der Verbindungen **38**, **47** und **56** beobachtet wurde. Die endocyclischen Bindungsparameter im Benzodiazaborol sind identisch mit jenen Bindungslängen in vielen anderen Benzodiazaborolen. Lediglich die N(1)-C(7) und N(2)-C(13) Bindung sind bedingt durch die Perfluorarylsubstituenten verkürzt.

Auch die Bindungslängen in den Carbazol- und der Thienyleinheiten entsprechen den Erwartungen. In Verbindung **14** betragen die Torsionswinkel zwischen der Benzodiazaboroleinheit und dem Thiophen N(1)-B(1)-C(19)-C(20)  $153.3^\circ$  und N(2)-B(1)-C(11)-S(1)  $141.4^\circ$ , sowie zwischen den Ebenen von Thiophen und Carbazol, C(13)-C(14)-N(3)-C(15)  $145.5^\circ$  und S(1)-C(14)-N(3)-C(26)  $133.2^\circ$ . Auch diese Winkel verdeutlichen die stärker ausgeprägte Planarität in Verbindung **62**, so dass in diesem Fall die Einführung der Thienylbrücke deutlich zur besseren Kommunikation zwischen den funktionellen Gruppen beiträgt. Ob es nun tatsächlich zum Ladungstransfer kommt, sollte sich in den photophysikalischen Experimenten herausstellen.

### 2.6.2. Photophysikalische Eigenschaften von den $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen 61-64

Die experimentellen Daten aus den photophysikalischen Messungen der Verbindungen **61-64** sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die Absorptionsspektren und die Absorptionsmaxima zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den Carbazol-Aryl-Grundkörpern **2** und **3**. Die Verbindungen **61-64** haben Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}}=294\text{-}297$  und bei  $340\text{-}345$  nm. Diese sind auf den Carbazol-Baustein zurückzuführen, wie bereits in Kapitel 1.3.2 diskutiert worden ist. Darüber hinaus ist keine Solvatochromie bei der Absorption zu beobachten.

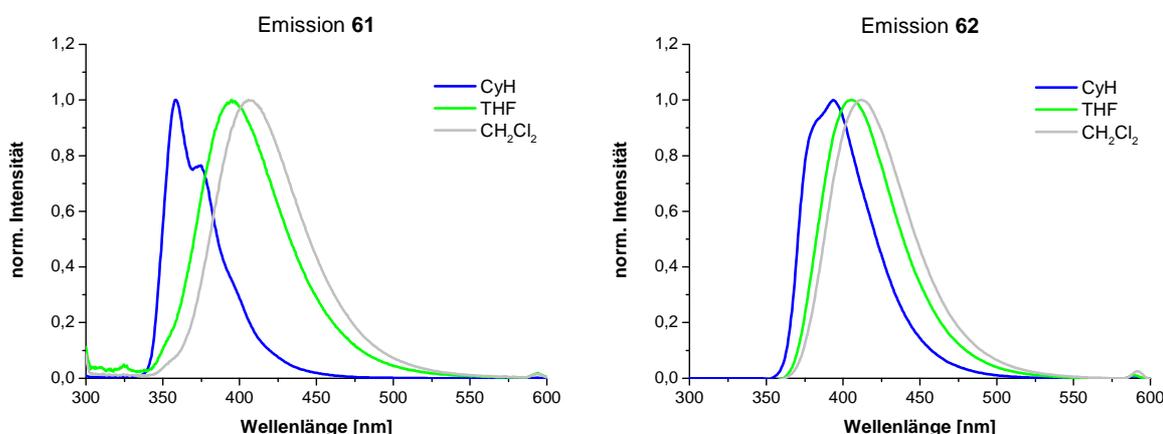


Abb. D48: Emissionsspektren der Verbindungen **61** und **62**

## Ergebnisse und Diskussion

Die Emissionsspektren der pentafluorphenylsubstituierten Verbindungen **61** und **62** sind demgegenüber lösungsmittelabhängig (Abbildung D48). Die thienylverbrückte Verbindung **62** zeigt Emissionmaxima bei  $\lambda_{\max}=394$  nm in Cyclohexan,  $\lambda_{\max}=405$  nm in THF und  $\lambda_{\max}=411$  nm in Dichlormethan, was somit einer solvatochromen Verschiebung von maximal  $1300\text{cm}^{-1}$  entspricht. Diese relativ geringe solvatochrome Verschiebung legt nur eine geringe Ladungstrennung im angeregten Zustand nahe.

**Tabelle 27:** Photophysikalische Daten der Carbazolderivate **61-64**

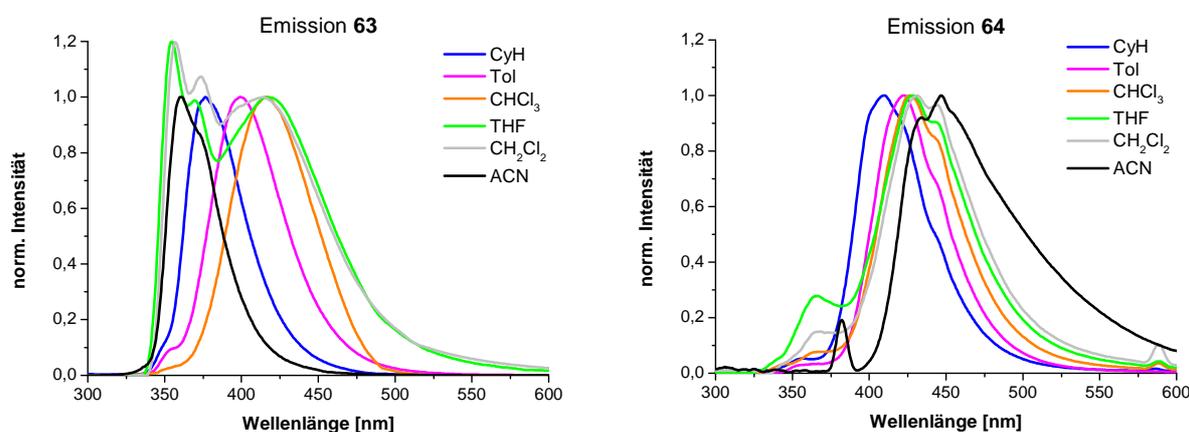
Verb.		$\lambda_{\max,\text{Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max,\text{Abs}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ [ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda_{\max,\text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max,\text{Em}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Stokes shift [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>61</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	296	33800	26600	358	27900	1200	79
		344	29100	17000				
	THF	297	33700	18200	395	25100	4000	15
		344	29100	8300				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	297	33700	25400	407	24300	4800	26
		344	29100	10000				
<b>62</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	294	34000	23700	394	25400	4000	14
		340	29400	15600				
	THF	294	34000	24000	405	24500	4900	9
		340	29400	16300				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	294	34000	17300	411	24100	5300	18
		340	29400	12000				
<b>63</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	295	33900	20800	377	26200	2900	
		344	29100	11600				
	THF	296	33800	15300	418	23600	5300	
		344	29100	6400				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296	33800	25400	414	23900	5600	
		344	29100	10400				
<b>64</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	295	33900	33400	410	24400	5000	16
		340	29400	11600				
	THF	295	33900	36500	428	23200	6200	3
		340	29400	15600				
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	33900	34000	431	23100	6300	2
		341	29300	15900				

## Ergebnisse und Diskussion

Eine deutliche Vergrößerung der Ladungstrennung (siehe Abbildung D48) ist bei der phenylenverbrückten Verbindung **61** zu erkennen. Diese zeigt Emissionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}}=358$  nm in Cyclohexan,  $\lambda_{\text{max}}=395$  nm in THF und  $\lambda_{\text{max}}=407$  nm in Methylenchlorid. Das entspricht einer solvatochromen Verschiebung, von Cyclohexan zu Dichlormethan, von  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Hier liegt somit eine deutliche Ladungstrennung im angeregten Zustand vor. Im Vergleich dazu zeigt Dimesitylborylphenylcarbazol **19** beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Dichlormethan eine solvatochrome Verschiebung von  $3900\text{ cm}^{-1}$ . Somit ist erstmals einem Benzodiazaborolbaustein ein Akzeptorverhalten zu zuweisen. Verbindung **61** ist dementsprechend eine Donor-Akzeptor Verbindung, welche sich durch ein großes Dipolmoment im angeregten Zustand auszeichnet, das durch die Ladungstrennung zwischen dem Carbazol und dem Benzodiazaborol zustande kommt.

Im Vergleich zum pentafluorphenylsubstituierten Benzodiazaborol, sollte die Einführung von Tetrafluorpyridyl-Substituenten zu einer weiteren Vergrößerung der Lewisacidität des Borzentrums im Benzodiazaborol führen so dessen Akzeptorverhalten in „Push-Pull-Systemen“ erhöhen. Daraus würde in den Emissionsspektren eine noch stärkere Solvatochromie und eine größere solvatochrome Verschiebung resultieren.

Verbindung **64** zeigt in allen Lösungsmitteln entgegen der Erwartung mehr als eine Emissionsbande (Abbildung D49).



**Abb. D49:** Emissionsspektren von Verbindung **63** und **64**

Dieses Verhalten ist unabhängig von der Anregungswellenlänge. Die Emissionsmaxima sind bei  $\lambda_{\text{max}}=357$  und 410 nm in Cyclohexan,  $\lambda_{\text{max}}=366$  und 428 nm in THF und  $\lambda_{\text{max}}=367$  und 431 nm in Methylenchlorid zu beobachten. Dabei zeigen die langwelligeren Emissionen noch Schwingungsstrukturen. Ein ähnliches Verhalten ist für die phenylenverbrückte und tetrafluorpyridylsubstituierte Verbindung **63** zu beobachten. In den Emissionsspektren der

## Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **63** ist in Cyclohexanlösung nur ein Maximum bei  $\lambda_{\max}=377$  nm zu erkennen, wohingegen in THF ( $\lambda_{\max}=354$  und 418 nm) und in Dichlormethan ( $\lambda_{\max}=356$  und 414 nm) erneut mehrere Banden registriert werden. Zum besseren Verständnis dieses Sachverhalts wurden Verbindungen **63** und **64** in weiteren Lösungsmitteln, unterschiedlicher Orientierungspolarisation vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 und Abbildung 49 dargestellt.

An den Emissionsspektren der thiophenverbrückten Verbindung **64** in den verschiedenen Lösungsmitteln erkennt man, dass mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Emissionsbande bei ca.  $\lambda_{\max}=360$  nm an Intensität gewinnt und dazu eine nur schwache Solvatochromie zeigt. In Acetonitril wird die CT-Emission von den literaturbekannten Benzodiazaborolen sehr häufig durch eine Adduktbildung gelöscht. Bei Verbindung **64** ist in Acetonitril nur eine geringe Auslöschung der Emission zu erkennen ( $\lambda_{\max}=381$  nm). Die CT-Emissionsbande ist deutlich intensiver und bei  $\lambda_{\max}=447$  nm zu erkennen.

**Tabelle 28:** Emissionsmaxima von Verbindung **63** und **64** in Lösungsmitteln mit steigender Orientierungspolarisation

	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Toluol	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$\lambda_{\max,Em}$ [nm] <b>63</b>	377	400	417	354 420	356 414	360
$\lambda_{\max,Em}$ [nm] <b>64</b>	357 410	358 423	365 426	366 428	367 431	381 447

Die Emissionsspektren der Verbindung **63** zeigen eine deutlichere Solvatochromie. Allerdings findet man auch in diesem Spektrum in THF und Methylenchlorid eine zweite kurzwellige Emissionsbande bei  $\lambda_{\max}=355$  nm, die wiederum lösungsmittelunabhängig ist.

Das Phänomen, mehrerer Emissionsbanden in Donor-Akzeptor Verbindungen, wird hier erstmals für Benzodiazaborole beobachtet und bedarf eines Kommentars.

Bei beiden Verbindungen **63** und **64** fällt die kurzwellige Emissionsbande in den Bereich der Carbazol-Aryl-Grundkörper **2** bzw. **3**. Des Weiteren ist zu beobachten, dass mit wachsender Intensität der kurzwelligen Emission, die länger welligen Banden breiter werden.

Wodurch die zwei Emissionsbanden verursacht werden, wird im Folgenden am Beispiel von **63** diskutiert, da bei diesem Derivat die Solvatochromie deutlicher ausgeprägt ist und die Banden weniger überlappen als bei Verbindung **64**.

## Ergebnisse und Diskussion

Für die unterschiedlichen Emissionsbanden wurden Fluoreszenzlebenszeitmessungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Lebenszeit der Emissionen unterschiedlich lang ist. Die Emissionsbande der Verbindung **63** in Dichlormethan bei  $\lambda_{\max}=356$  nm hat eine Lebenszeit von  $\tau=3.69$  ns, während die Bande bei  $\lambda_{\max}=414$  nm eine Lebenszeit von  $\tau=2.45$  ns besitzt (Tabelle 29).

**Tabelle 29:** Ergebnisse der Lebenszeitmessungen für die Verbindungen **3** und **63**

		Detektionswellenlänge [nm]	Lebenszeiten [ns]
<b>3</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	355	3.67
<b>63</b>	CyH	377	2.51
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	356	3.69
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	414	2.45

Daneben ist auch die Lebenszeit der Emissionsbande vom Phenylcarbazol **3** gemessen worden, wo der Bande bei  $\lambda_{\max}=355$  nm eine Lebenszeit von  $\tau=3.67$  ns zukommt. Somit kann die kurzwellige Emission von **63** anhand der Lebenszeit eindeutig der Emission des Grundgerüsts **3** zugeordnet werden.

Die langwellige Emissionsbande von **63** in Dichlormethan hat eine nahezu identische Lebenszeit, wie die einzelne Bande ( $\lambda_{\max}=377$  nm) von **63** in Cyclohexan ( $\tau=2.51$  ns). Somit ist die langwellige Emissionsbande die CT-Bande, die auch in Toluol und Chloroform als einzige beobachtet wird.

Die unterschiedlichen Banden sind damit zugeordnet, aber dennoch fällt bei genauer Betrachtung der Emissionsspektren (Abbildung 49) auf, dass die CT-Banden in THF und Dichlormethan im Vergleich zu den CT-Banden in anderen Lösungsmitteln sehr lang auslaufen.

Diese Beobachtung kann mit Hilfe der photophysikalischen Daten von 2-Brom-1,3-di(tetrafluorpyridin)-1,3,2-benzodiazaborol **31** gedeutet werden. Derivat **31** hat in Cyclohexan ein Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=477$  nm und bei 502 nm in Dichlormethan. Dabei handelt es sich, wie in Kapitel 2.3.4. diskutiert, um eine CT-Emission die aus der Wechselwirkung der Tetrafluorpyridyl-Substituenten mit dem Diazaborolring resultiert.

Die Wellenlänge der Emission, die diesen Übergang widerspiegelt, sowie die schwache Quantenausbeute von unter 1% sind mit dem breiten Auslaufen der Emissionsbanden in THF und Dichlormethan von Verbindung **63** in Einklang. Weil dieser Übergang eine so schwache Fluoreszenzintensität zeigt, ist er nicht als isolierte Bande sichtbar und verschwindet unter der breit auslaufenden CT-Emissionsbande.

## Ergebnisse und Diskussion

---

Somit sind die Ursachen für die beobachteten Banden bzw. die Breite der CT-Emissionsbande zwar verstanden, aber dennoch bleibt ungeklärt, warum diese Phänomene nur in THF und Dichlormethan auftritt.

Als Ursache wären Packungseffekte oder die Bildung von Excimeren denkbar. Diese beiden Möglichkeiten wurden anhand von Festkörperemissionsspektren und konzentrationsabhängigen photophysikalischen Experimenten überprüft.

Dazu wurde eine Schicht von Verbindung **63** auf einer Quarzglasplatte durch Verdampfen des Lösungsmittels (Dichlormethan) bei Raumtemperatur erzeugt und diese mit einer Ulbrichtkugel auf das Emissionsverhalten im Feststoff untersucht. Die Schicht zeigt nur ein Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\max}=386$  nm mit einer Quantenausbeute von 5%, wobei die Emissionsbande ebenfalls lang ausläuft. Das Emissionmaximum ist im Vergleich zum Maximum in Cyclohexan leicht bathochrom verschoben. Dieses entspricht den Beobachtungen aus vorangegangenen Arbeiten.<sup>[42]</sup>

In einem weiteren Experiment wurde die Emission in Dichlormethan bei verschiedenen Verdünnungen untersucht. Dabei war zu beobachten, dass die kurzwellige Bande bei  $\lambda_{\max}=355$  nm mit zunehmender Konzentration deutlich an Intensität im Vergleich zur CT-Emissionsbande gewinnt. Gleichzeitig verliert die Bande ihre Schwingungsstruktur. Durch genaue Analyse der Anregung-Emissionsspektren kann aber gezeigt werden, dass dieses Verhalten nicht auf die Konzentration, sondern auf vermehrte Reabsorptionsprozesse bei höheren Konzentrationen zurückzuführen ist.

Durch die konzentrationsabhängigen Messungen und die Messungen der Schicht können also Packungseffekte und Eximerbildungen ausgeschlossen werden.

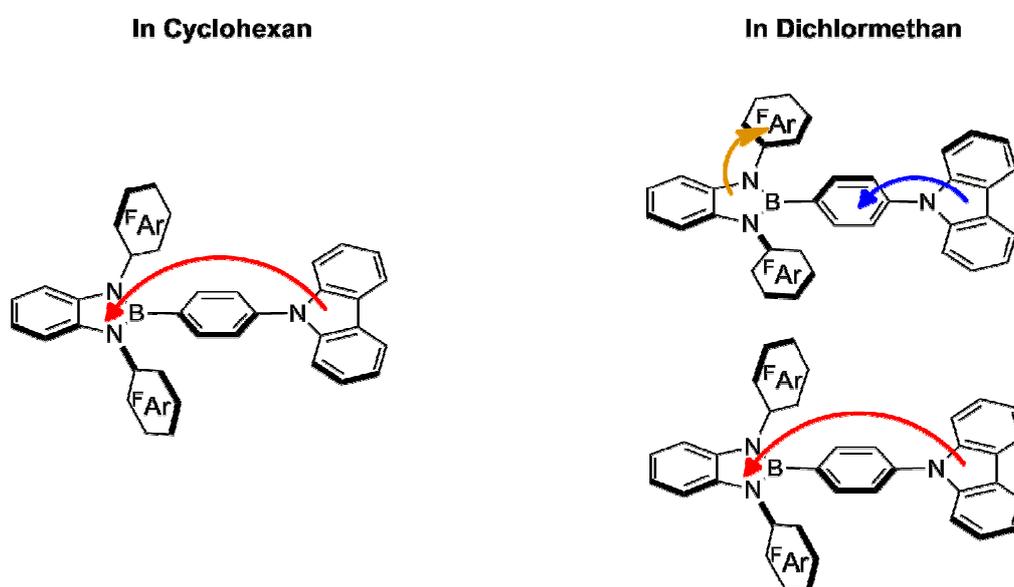
Eine weitere Ursache für die beiden Emissionsbanden könnte die Lösungsmittelpolarität sein, welche eine bevorzugte Geometrie des Moleküls nach der Anregung stabilisiert. In einem Lösungsmittel mit einer höheren Orientierungspolarisation als der von Dichlormethan, könnte dann die CT-Emission komplett verschwinden. Deshalb sind in weiteren photophysikalischen Experimenten andere Lösungsmittel wie Methanol, Isopropanol, Pyridin, Triethylamin und Dimethylsulfid verwendet worden. Bei den Messungen in diesen Lösungsmitteln ist immer nur die Carbazol-Aryl Emissionsbande bei ca.  $\lambda_{\max}=355$  nm zu beobachten, was eindeutig das Auslöschung der CT-Emission zeigt. Gleichzeitig reagieren diese Lösungsmittel mit dem BN-Heterocyclus, wodurch auch die CT-Emission zu den Tetrafluopyridyl-Substituenten gelöscht wird. Die sterische Abschirmung des Boratoms in Verbindung **63** ist also nicht groß genug, um eine Reaktion mit z.B. Alkoholen oder Aminen zu unterbinden. Das bedeutet gleichzeitig, dass uns keine Lösungsmittel mit einer höheren Orientierungspolarisation, die nicht mit dem

## Ergebnisse und Diskussion

Borzentrum reagieren, zur Verfügung stehen.

Abschließend ist eine Toluol-Lösung von Verbindung **63** stufenweise mit Dichlormethan versetzt worden, so dass die Polarität des Lösungsmittelgemisches langsam zunimmt. Dabei ist zu beobachten, dass die Emissionsbande sich erst bei einem (Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Lösungsmittelverhältnis von 2:1 leicht bathochrom verschiebt. Eine Koordination von der schwachen Lewisbase Dichlormethan an das Benzodiazaborolzentrum kann also mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls ausgeschlossen werden, da sonst auch bei diesem Lösungsmittelgemisch bereits die zweite Bande auftreten sollte.

Die Beobachtung der zwei Emissionsbanden in purem Dichlormethan und THF sind also auf die Polarität der Lösungsmittelhülle zurückzuführen, die eine geometrische Anordnung stabilisiert, bei der verschiedenen Emissionsübergänge möglich sind. Somit kommt es auch bei den Donor-Akzeptor Verbindungen **63** und **64** nach der Anregung durch UV-Licht zu einer Umorientierung der funktionellen Gruppen kommt (Vgl. 2.3.4.). In den Lösungsmitteln mit einer niedrigen Orientierungspolarisation wird die planare Anordnung der funktionellen Gruppen zueinander stabilisiert, wohingegen die Lösungsmittel mit einer höheren Orientierungspolarisation verschiedenen Geometrien nebeneinander stabilisieren, so dass verschiedene Emissionen beobachtet werden (Abbildung D50).



**Abb. D50:** Schematische Darstellung der Emissionsprozesse in Lösung, die Pfeile zeigen die unterschiedlichen Übergänge

Zusammengefasst ist aus den photophysikalischen Untersuchungen festzuehalten, dass durch die Pentafluorphenylsubstituenten an den Stickstoffatomen des Benzodiazaborols der

## Ergebnisse und Diskussion

---

Akzeptorcharakter des Benzodiazaborols gegenüber dem Carbazol erstmalig experimentell nachgewiesen werden konnte. Beim Versuch den Akzeptorcharakter über die Substitution der Pentafluorphenylgruppe durch die stärker elektronenziehenden Tetrafluorpyridylgruppen zu steigern, wurde beobachtet, dass Lösungsmittel mit einer großen Orientierungspolarisation (THF und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) dazu führen, dass neben der Charge Transfer Emission weitere Emissionen auftreten. Mittels Messungen verschieden konzentrierter Lösungen und Festkörpermessungen konnte ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um konzentrationsabhängige Prozesse (z.B. Eximerbildung) handelt.

Die Lösungsmittel THF und Dichlormethan stabilisieren durch ihre ähnlich starke Orientierungspolarisation eine Geometrie, in der nicht nur der CT-Übergang vom Carbazol zum Benzodiazaborol, sondern ebenfalls einen CT-Übergang vom B/N-Heterocyclus auf die Tetrafluorpyridylsubstituenten zu beobachten ist. Daneben wird auch der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang vom Carbazol-Aryl-Gerüst populiert, so dass diese Emission ebenfalls zu beobachten ist.

Eine alternative Erklärung für das Auftreten der 2 (bzw. 3) Emissionbanden wäre ein Gleichgewicht, bei dem die Lösungsmittel THF und Dichlormethan zum Teil das Borzentrum komplexieren und somit die CT-Emission auslöschen. Diese Auslöschung ist lediglich abhängig von der Lage des Gleichgewichtes, so dass ein gleichzeitiges Auftreten der Emission aus komplexierter und aus nichtkomplexierter Geometrie erfolgt. Dies erscheint aber auf Grund der photophysikalischen Messungen als unwahrscheinlich.

Zusätzlich zu den photophysikalischen Messungen sind quantenmechanische Rechnungen für die Verbindungen **61-64** durchgeführt worden. In Tabelle 30 sind die mit CAM-B3LYP berechneten Molekülorbitale mit den Kohn-Sham Energien ( $\epsilon^{\text{KS}}$ ) abgebildet.

Anhand der abgebildeten Molekülorbitale wird deutlich, wie stark der Einfluss der Pentafluorphenyl- bzw. der Tetrafluorpyridylsubstituenten auf das System ist. In den Darstellungen der Derivate **61-64** sieht man, dass sowohl das HOMO-1 als auch das HOMO zu großen Anteilen auf dem Carbazolfragment lokalisiert sind. Das HOMO-2 befindet sich dem entgegen auf dem Benzodiazaborolbaustein. Das LUMO der Verbindungen **61**, **62** und **64** ist jeweils zum Teil auf dem verbrückenden  $\pi$ -System mit Anteilen auf dem Borzentrum lokalisiert, aber zeigt auch Anteile auf den Perfluorarylsubstituenten. Die Tetrafluorpyridylsubstituenten zeigen beim Vergleich der LUMOs von **62** und **64** dass diese deutlich elektronenziehender sind. Diese Beobachtung spiegelt sich dann in erster Linie in dem LUMO von **63** wider, welches hauptsächlich auf den Tetrafluorpyridylsubstituenten lokalisiert ist.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 30:** TD-DFT Berechnungen: MOLEKEL Molekülorbital Darstellungen für **61-64** [CAM-B3LYP/6-311G(d,p)]

	61	62	63	64
LUMO+2	+0.046 $\pi^*(Ph)$ 	+0.010 $\pi^*(Ph)$ 	-0.183 $2p_z^*-\pi^*(Ph)$ 	-0.322 $2p_z^*-\pi^*(th)$ 
LUMO+1	-0.109 $\pi^*(Ph)$ 	-0.103 $\pi^*(Ph)$ 	-0.667 $\pi^*(Py)$ 	-0.676 $\pi^*(Py)$ 
LUMO	-0.217 $2p_z^*-\pi^*(Ph)$ 	-0.412 $2p_z^*-\pi^*(Ph)$ 	-0.737 $\pi^*(Py)$ 	-0.818 $2p_z^*-\pi^*(Ph)$ 
HOMO	-6.787 $\pi_1(crb)$ 	-6.896 $\pi_1(crb)$ 	-6.823 $\pi_1(crb)$ 	-6.937 $\pi_1(crb)$ 
HOMO-1	-7.243 $\pi_2(crb)$ 	-7.295 $\pi_2(crb)$ 	-7.265 $\pi_2(crb)$ 	-7.309 $\pi_2(crb)$ 
HOMO-2	-7.738 $\pi_3-\pi_{NBN}$ 	-7.660 $\pi_3-\pi_{NBN}$ 	-7.988 $\pi_3-\pi_{NBN}$ 	-7.914 $\pi_3-\pi_{NBN}$ 

Das LUMO+1 ist in allen Verbindungen auf den Perfluoroarylsubstituenten lokalisiert und erst im LUMO+2 liegen die Hauptanteile der Verbindungen **63** und **64** auf dem verbrückenden  $\pi$ -System und dem Borzentrum.

Die Darstellungen der Molekülorbitale spiegelt somit die experimentellen Befunde recht gut wider, besonders wenn man in Betracht zieht, dass alle dargestellten LUMO Energien relativ nahe beieinander liegen. Dies bedeutet, dass bei der Anregung mit UV-Licht wahrscheinlich nicht nur in das LUMO angeregt wird, sondern auch in das LUMO+1 und in das LUMO+2. Somit befindet sich die Elektronendichte nach der Anregung wahrscheinlich in verschiedenen Orbitalen, bzw. in verschiedenen angeregten Zuständen. Das Molekül kann also dementsprechend aus diesen verschiedenen Zuständen in den Grundzustand unter Emission zurückkehren. Allerdings wurden die Orbitale der angeregten Moleküle nicht berechnet, so dass hier ein sinnvoller Vergleich mit den experimentellen Befunden ausbleibt.

### 2.7. Zusammenfassung zu den 1,3-Bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborolen

Damit der Benzodiazaborolbaustein sich wie ein Akzeptor verhält, sind Perfluorarylsubstituenten an den Stickstoffatomen der Benzodiazaborole angefügt worden. Zur Darstellung dieser Bausteine wurden zunächst die Phenylendiaminderivate **27-29** synthetisiert. Die anschließende Cyclokondensation mit Bortribromid lieferte die 2-Brombenzodiazaborole **30-32**, welche vor allem durch ihre starke Oxophilie auffallen. Diese Oxophilie führt nicht nur dazu, dass sich in Gegenwart von Hydroxidionen oder Spuren von Wasser die Borolyloxane **38-40** bilden, sondern auch dazu, dass viele Ether von den Brombenzodiazaborolen gespalten werden. Die Berechnungen zur Fluoridionen-Affinität zeigen, neben der Oxophilie, eine deutliche Steigerung der Lewisacidität am Borzentrum durch die Einführung der Perfluorarylsubstituenten.

Dadurch, dass die etherischen Lösungsmittel nicht in weiteren Reaktionen verwendet werden können, resultierte die Notwendigkeit einen andersartigen Syntheseweg für die Derivatisierung am Boratom zu schaffen. Dieser Syntheseweg startet mit dem  $\text{SiMe}_3\text{-BBr}_3$ -Austausch, wobei die gebildete Dibromborylspezies in ihrer Reaktivität durch die Bildung eines Triphenylphosphinadduktes abgeschwächt wird. Anschließend werden die Phenylendiaminderivate **27-29** zur Synthese der gewünschten Benzodiazaborole unter Zusatz von Tetramethylpiperidin verwendet. Auf diesem Syntheseweg ist es gelungen die 2-Arylbenzodiazaborole **46-51** und die  $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen **61-64** darzustellen. Zusätzlich sind die direkt verbundenen Donor-Akzeptor Verbindungen **56-58** aus dem Lithiumcarbazolid **4** in *n*-Hexan synthetisiert und anschließend charakterisiert worden.

Beim Vergleich der  $\pi$ -verbrückten mit den direkt verbundenen Donor-Akzeptor Verbindungen hat sich herausgestellt, dass der sterische Anspruch der Benzodiazaborolbausteine in den direkt verknüpften Systemen einen Ladungstransfer unterbindet. Demgegenüber zeigen die neuen Benzodiazaboroleinheiten in den  $\pi$ -verbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen erstmalig Akzeptoreigenschaften. Mit Hilfe der photophysikalischen Daten ist nachgewiesen worden, dass es bei der Anregung durch UV-Licht zu einer Ladungstrennung zwischen dem Carbazol- und dem Benzodiazaborolbaustein kommt.

Somit üben die Perfluorarylsubstituenten den gewünschten Effekt auf den B/N-Heterocyclus aus, so dass eine neue Akzeptoreinheit dargestellt wurde. Durch die umfangreichen photophysikalischen Experimente sind ebenfalls die Grenzen der Systeme ausgelotet worden, wobei noch zu klären ist, ob diese Grenzen durch die Donor-Einheit, das Carbazol, verursacht werden.

### 3. Kombination von Donor- und Akzeptor-Benzodiazaborolen

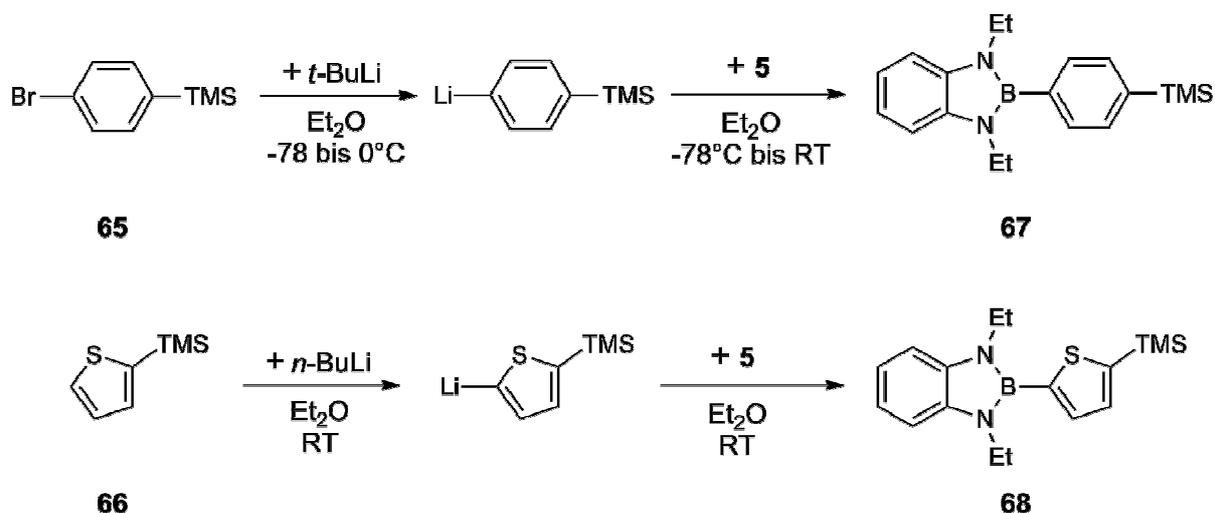
Im vorstehenden Kapitel ist eindrucksvoll das Potential der neuen Benzodiazaborole dargestellt worden. Dabei zeigen sich aber gleichzeitig Grenzen, die durch die Perfluorarylsubstituenten gezogen werden, so dass nun geklärt werden soll, ob solche Grenzen auch in anderen Donor-Akzeptor Systemen existieren.

Gleichzeitig kann durch die Kombination mit einem anderen Donor die Akzeptorstärke der neuen Benzodiazaborole evaluiert werden.

Da nach erfolgter Synthese der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole der BN-Heterocyclus sowohl Donor- als auch Akzeptoreigenschaften aufweisen kann, sollen nun beide Funktionen aus dem Bereich der Benzodiazaborole in Donor-Akzeptor Systemen kombiniert werden und ihr Potential über photophysikalische Messungen abgeschätzt werden.

#### 3.1. Synthese der Ausgangsverbindungen 67 und 68

Damit der etablierte Syntheseweg zu den gewünschten Produkten über die Dibromborylspezies durchgeführt werden kann, müssen zunächst die Vorstufen **67** und **68** hergestellt werden (Abbildung D51).



**Abb. D51:** Synthese von Verbindung **67** und **68**

## Ergebnisse und Diskussion

Um die phenylenverbrückte Vorstufe zu synthetisieren wird *p*-Brom-trimethylsilylbenzol **65** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit *tert*-Butyllithium versetzt und auf maximal  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Nach der anschließenden Zugabe von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**5**) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nun entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und führt eine Kurzwegdestillation im Hochvakuum durch. Abschließend wird das Produkt **67** durch Kristallisation des Destillates aus *n*-Hexan in Form farbloser Nadeln in 50% Ausbeute gewonnen.

Das Thienylderivat **68** wird in Diethylether mit *n*-Butyllithiumlösung bei Raumtemperatur deprotoniert. Nach der Zugabe von 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**5**) wird der Ansatz über Nacht gerührt. Analog zur Synthese von **67** wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels eine Kurzwegdestillation durchgeführt, bei der reines Produkt **68** als blass gelbes Öl anfällt, das bei  $4^{\circ}\text{C}$  erstarrt (Ausbeute 81%).

Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Verbindungen **67** und **68** zeigen die Resonanzen der Trimethylsilylgruppe bei  $\delta=0.26$  (**67**) und  $0.32$  ppm (**68**). Die weiteren Signale liegen im Erwartungsbereich von 2-Thienyl/phenyl-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborolen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum sind die Signale für die Methylkohlenstoffatome der TMS-Gruppe jeweils bei  $\delta=0.0$  ppm zu finden.

### 3.2. Synthesen der Donor-Akzeptor Verbindungen 69-73

Zur Synthese der Verbindungen **69-73** werden die Vorstufen **67** und **68** von äquimolaren Mengen Bortribromid in die Dibromborylspezies überführt (Abbildung D52).

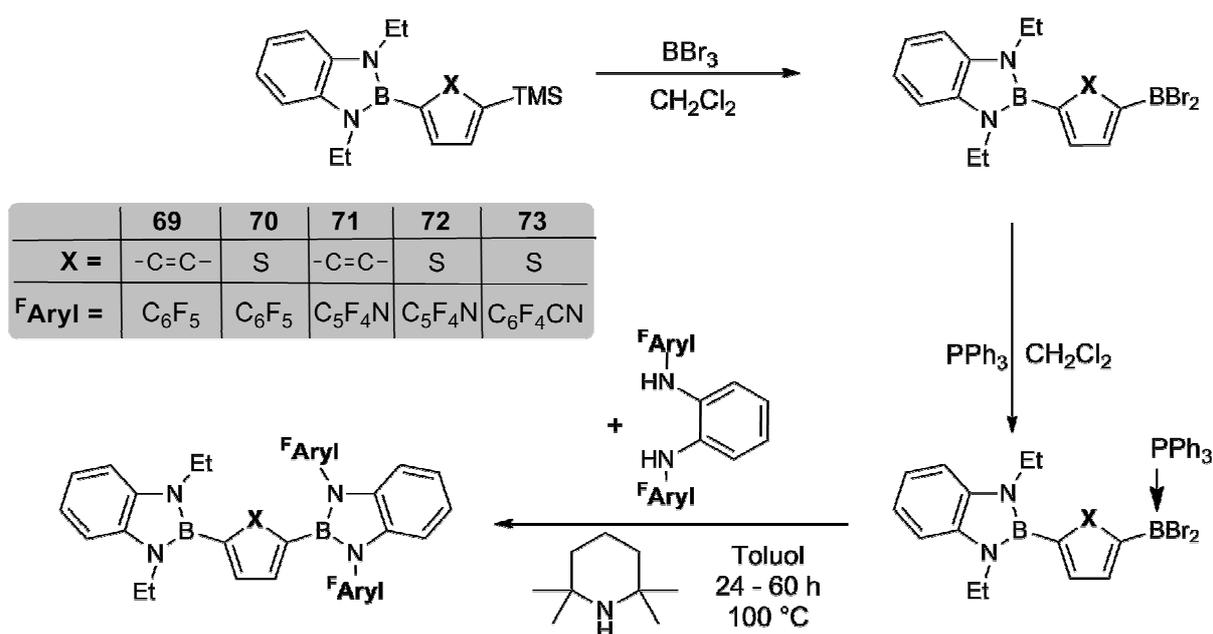


Abb. D52: Synthese der Verbindungen **69-73**

Die Reaktionsdauer ist bei den phenylenverbrückten Verbindungen erneut länger (16 Stunden), wohingegen die Thienyl-verbindung einen quantitativen Austausch nach 2 Stunden erreicht hat. Anschließend wird die Lösung von Triphenylphosphin in Dichlormethan direkt hinzugefügt. Nach zweistündigem Rühren werden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile entfernt. Den so dargestellten Addukten wird das jeweilige Phenyldiamin neben Tetramethylpiperidin und Toluol hinzugefügt. Die Ansätze werden auf 100°C erhitzt bis die Bildung der gewünschten Produkte **69-73** laut  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum abgeschlossen ist.

Danach filtriert man die organischen Salze ab und arbeitet die unterschiedlichen Ansätze individuell auf. Von den erhaltenen Pentafluorphenylderivaten **69** und **70** wird Triphenylphosphin absublimiert und die Rückstände anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. So gewinnt man die **69** und **70** in Form farbloser Kristalle in Ausbeuten von 32 bzw. 46%.

Das phenylenverbrückte Tetrafluorpyridylderivat **71** wird zunächst in *n*-Hexan suspendiert und anschließend filtriert. Das Filtrat enthält im Gegensatz zum abfiltrierten Feststoff nur wenig Produkt. Der abfiltrierte amorphe Feststoff wird in einem Gemisch aus Dichlormethan und *n*-Hexan gelöst und auf -20°C gekühlt, wobei analysenreine farblose Kristalle entstehen (Ausbeute 23%).

Das thienylverbrückte Derivat **72** wird ebenfalls in *n*-Hexan suspendiert und filtriert, wobei das Produkt als Rückstand zurückbleibt. Dieser Rückstand wird anschließend in Pentafluorbutan suspendiert und erneut filtriert. Der verbleibende gelbe Feststoff ist analysenreines Produkt **72** in einer Ausbeute von 21%. Die Kristallisation der Pentafluorbutanlösung liefert Mischkristalle mit Triphenylphosphin, so dass die Ausbeute auf diesem Weg nicht zu optimieren war.

Analog zu **72** wurde auch die Verbindung **73** analysenrein als gelber analysenreiner Feststoff hergestellt (16% Ausbeute).

### 3.3. Strukturelle und spektroskopische Eigenschaften der Donor-Akzeptor Verbindungen 69-73

Alle fünf Verbindungen, **69-73**, zersetzten sich an Laborluft, wohingegen die Lagerung unter trockener Argonatmosphäre über Monate möglich ist. Die Labilität ist dabei vor allem auf die Benzodiazaboroleinheit mit den Ethylsubstituenten zurückzuführen, da diese deutlich empfindlicher, im Gegensatz zu den perfluorarylsubstituierten, auf die Luftfeuchtigkeit reagieren.

Die Löslichkeit von **69** und **70** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut, während

## Ergebnisse und Diskussion

sich die Tetrafluorpyridylderivate **71** und **72** in Alkanen deutlich schlechter lösen. Verbindung **73** ist in *n*-Hexan und *n*-Pentan unlöslich, kann aber in Dichlormethan oder Aromaten gelöst werden.

In den NMR-Spektren ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) der Verbindungen **69-73** werden keine unerwarteten Signale beobachtet (Tabelle 31).

**Tabelle 32:**  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von **69-73** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

	<b>69</b>	<b>71</b>	<b>70</b>	<b>72</b>	<b>73</b>
$\delta$ ( $^{11}\text{B}$ ) [ppm]	29.3	28.7	26.6	26.2	26.4
$\delta$ ( $^{19}\text{F}$ ) [ppm]	-146.1	-88.0	-145.1	-87.7	-131.5
	-154.2	-145.3	-154.1	-144.7	-141.7
	-161.3		-161.1		

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektren der Verbindungen **69-73** ist jeweils nur ein breites Signal für beiden Benzodiazaboroleinheiten zu erkennen. Die Resonanzen der phenylenverbrückten Verbindungen **69** und **71** liegen jeweils bei ca.  $\delta=29$  ppm. Die thiophenverbrückten Substanzen **70**, **72** und **73** zeigen Signale bei  $\delta=26$  ppm. Damit liegen die Resonanzen jeweils im typischen Verschiebungsbereich von Phenyl/Thienylbenzodiazaborolen. Dies gilt auch für die  $^{19}\text{F}$ -Verschiebungen (siehe Verb. **46-51**).

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren treten die Resonanzen aller Atome in den Erwartungsbereichen auf und zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den jeweiligen 2-Arylbenzodiazaborolen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden Einkristalle für eine kristallographische Analyse von **69** und **70** aus *n*-Hexan und von **71** aus einem Gemisch von *n*-Hexan und Dichlormethan (10:1) bei  $-20^\circ\text{C}$  gezüchtet (Abbildung D53). Die beiden Pentafluorphenylderivate **69** und **70** kristallisieren in der Raumgruppe P1 und Derivat **71** in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>. In den asymmetrischen Einheiten von **69** und **71** befinden sich jeweils zwei unabhängige Moleküle. In allen drei Verbindungen sind beide Benzodiazaboroleinheiten planar. Die Anordnung dieser Einheiten und auch der verbrückenden  $\pi$ -Systeme ist jedoch sehr unterschiedlich. Bei der thiophenverbrückten Verbindung **70** sind die beiden Diazaborolebenen mit  $45^\circ$  am stärksten gegeneinander verdreht. Im Gegensatz dazu findet man bei den phenylenverbrückten Verbindungen **69** und **71** eine fast koplanare Anordnung der Diazaborolebenen zu einander (max um  $3^\circ$  verdreht). In den Festkörperstrukturen dieser beiden Verbindungen sind die Phenylenbrücken jeweils um ca.  $45^\circ$  gegenüber den Diazaborolen verdreht.

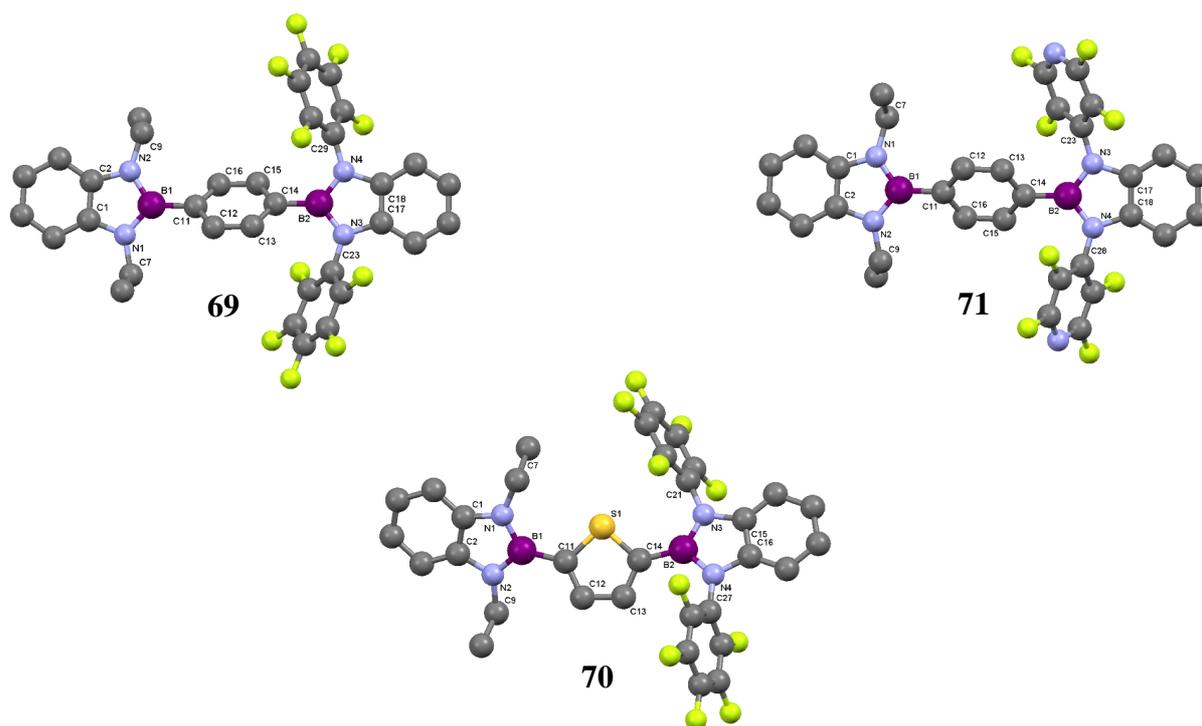


Abb. D53: Molekülstrukturen der Verbindungen **69-71**

Die Thiophenebene ist hingegen in **69** nur um  $13\text{-}20^\circ$  zur Benzodiazaborolebene mit den Pentafluorphenylsubstituenten verdreht, wohingegen die Verdrillung zu der anderen Diazaborolebene in beiden unabhängigen Molekülen stark variiert ( $26^\circ$  und  $43^\circ$ ). Die Perfluorarylsubstituenten sind, wie erwartet, jeweils um  $60\text{-}70^\circ$  zur Benzodiazaborolebene verdreht.

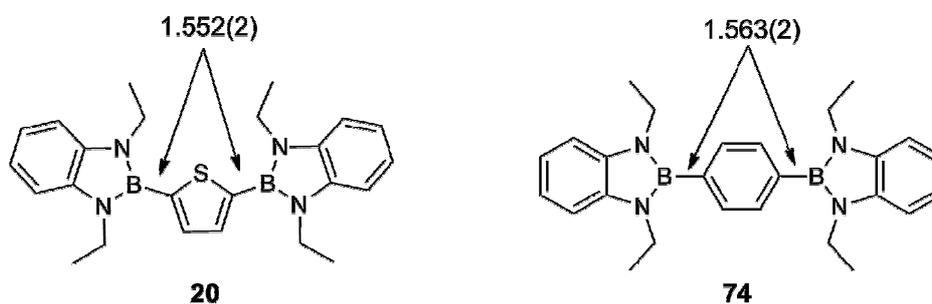


Abb. D54: Bisbenzodiazaborole **20** und **74** (B-C(Aryl) Bindungslängen in Å)

Zum Vergleich der Bindungslängen der drei Verbindungen **69-71** (Tabelle 33) empfehlen sich 2,5-Bis(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborolyl)-thiophen **20** und 1,4-Bis(1',3'-diethyl-1',3',2'-benzodiazaborolyl)-benzol **74** (Abbildung D54).

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 33:** Ausgewählte Bindungslängen, Interplanarwinkel (Winkel des 2. Moleküles in **69**)

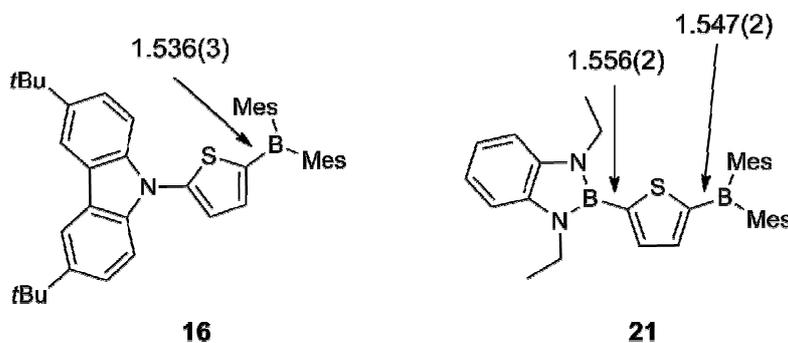
		<b>69</b>	<b>71</b>		<b>70</b>
<b>Bindungslängen</b> [Å]	N(1)-B(1)	1.430(1)	1.432(2)	N(1)-B(1)	1.430(2)
	N(2)-B(1)	1.436(1)	1.436(2)	N(2)-B(1)	1.434(2)
	N(3)-B(2)	1.436(1)	1.435(2)	N(3)-B(2)	1.436(2)
	N(4)-B(2)	1.438(1)	1.439(2)	N(4)-B(2)	1.435(2)
	N(1)-C(7)	1.460(1)	1.457(2)	N(1)-C(7)	1.457(2)
	N(2)-C(9)	1.455(1)	1.447(2)	N(2)-C(9)	1.456(2)
	N(3)-C(23)	1.403(1)	1.402(2)	N(3)-C(21)	1.409(2)
	N(4)-C(28/29)	1.404(1)	1.397(2)	N(4)-C(27)	1.406(2)
	B(1)-C(11)	1.565(1)	1.556(2)	B(1)-C(11)	1.548(2)
	B(2)-C(14)	1.551(1)	1.542(2)	B(2)-C(14)	1.537(2)
<b>Interplanarwinkel</b> [°]	BDB-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45.1	45.1(43.2)	BDB-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	43.4(26.5)
	<sup>F</sup> BDB-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43.7	42.3(42.8)	<sup>F</sup> BDB-C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> S	12.6(20.2)
	<sup>F</sup> BDB-BDB	2.9	3.0(2.8)	<sup>F</sup> BDB-BDB	45.0(45.4)
	<sup>F</sup> BDB- <sup>F</sup> Aryl	59.1/60.3	59.7/58.3	<sup>F</sup> BDB- <sup>F</sup> Aryl	69.9/71.4
			(62.3/56.1)		(60.5/61.7)

BDB: BN<sub>2</sub>(Et)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ebene; <sup>F</sup>BDB: BN<sub>2</sub>(<sup>F</sup>Aryl)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; <sup>F</sup>Aryl : C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> oder C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N

Während die endocyclischen Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden unterschiedlich substituierte Benzodiazaboroleinheiten in den drei Verbindungen nahezu identisch sind, zeigt sich, erwartungsgemäß, eine deutlich Verkürzung der N-C Bindung zu den Ethylsubstituenten (1.45-1.46 Å) gegenüber jener zu den Perfluorarylsubstituenten (1.40-1.41 Å).

Darüber hinaus sind die B-C Bindungen zu der verbrückenden Phenyl- bzw. Thienyleinheit im Fall der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole stark verkürzt. Die B-C Bindungslängen zwischen den Aryleinheiten und dem ethylsubstituierten Benzodiazaborol sind ähnlich wie in **20** bzw. **74**.

Die kürzeren Bindungen B(2)-C(14) in allen drei Strukturen, **69-71**, sind ein guter Hinweis auf die erhöhte Lewisacidität des B(2)-Borzentrums, denn eine solche verkürzte B-C Bindung liegt auch in den thienylverbrückten Donor-Akzeptor Verbindungen **16** und **21** vor (Abbildung D55).



**Abb. D55:** Thiophenverbrückte Donor-Akzeptor Verbindungen **16** und **21**  
(Bindungslängen in Å)

**3.4. Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor Verbindungen 69-73**

Die strukturellen Daten der Verbindungen **69-73** deuten darauf hin, dass hierbei Donor-Akzeptor Systeme vorliegen. Die photophysikalischen Untersuchungen sollten den charakteristischen Ladungstransfer in besonderer Weise zeigen. In Tabelle 34 sind die wichtigsten Daten aus den photophysikalischen Experimenten aufgelistet.

**Tabelle 34:** Photophysikalische Daten der Donor-Akzeptor Verbindungen **69-73**

Verb.		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Abs}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Stokes shift [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>69</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	293	34100	15080	395	25200	8900	90
	THF	295	33900	21330	421	23400	10500	5
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	33900	22150	428	23000	10900	97
<b>70</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	322	31100	18780	404	24700	6400	59
	THF	322	31100	13910	436	22600	8500	47
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	320	31200	21710	446	22100	9100	65
<b>71</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	286	35000	26040	408	24500	10500	95
	THF	288	34700	28730	397	24500	10200	3
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	289	34600	21930	447	22300	12300	2
<b>72</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	293	34100	14330	418	23800	10300	78
		330	30300	10030			8800	
	THF	294	34000	15190	455	21500	12500	15
		321	31100	13010			9600	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	295	33900	14070	464	21300	12600	46
		325	30800	9990			9500	
<b>73</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	294	34000	11880	433	22900	11100	34
	THF	295	33900	17950	397	24700	9200	2
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	296	33800	17300	428	23000	10800	2

## Ergebnisse und Diskussion

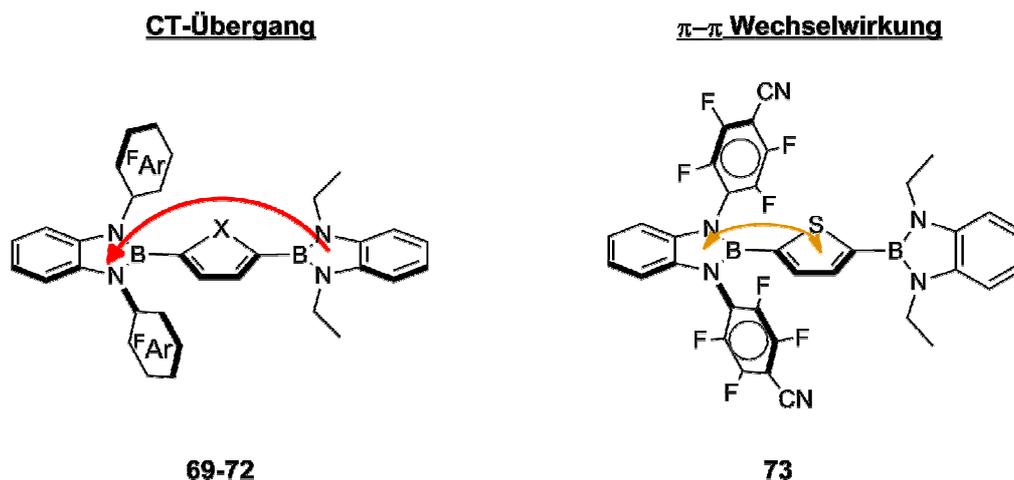
---

Das Absorptionsmaximum der phenylenverbückten Verbindung **69** liegt bei ca.  $\lambda_{\max}=295$  nm, und damit im Wellenlängenbereich der Absorption von **74** ( $\lambda_{\max}=300$  nm). Das Absorptionsmaximum der Verbindung **71** liegt bei ca.  $\lambda_{\max}=288$  nm und spiegelt den selben Trend wider, welcher beim Vergleich der 2-Phenylbenzodiazaborole **47** und **49** aufgetreten ist. So führt der Ersatz der Pentafluorphenyl- durch Tetrafluorpyridylgruppen zu einer schwachen hypsochromen Verschiebung der Absorption.

Das thiophenverbrückte Bisbenzodiazaborol **70** zeigt wie das Bisbenzodiazaborolyl-thiophen **20** eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max}=320$  nm. Das Absorptionsmaximum von Verbindung **73** ist dagegen zu  $\lambda_{\max}=295$  nm hypsochrom verschoben, während die des Thiophenderivat **72** Absorptionsmaxima in beiden Wellenlängenbereichen aufweist ( $\lambda_{\max}=295$  nm und  $\lambda_{\max}=325$  nm). Anregungen in beiden Absorptionsmaxima führen immer zumselben Emissionsmaximum in den Fluoreszenzspektren. Möglicherweise sind die beiden Absorptionsmaxima auf unterschiedliche Rotationsisomere zurückzuführen.

Die Emissionsmaxima der Bisbenzodiazaborole **69-73** sind gegenüber ihren Absorptionsmaxima deutlich bathochrom verschoben. Daraus resultieren hohe Stokes Verschiebungen zwischen  $8800$  und  $12300$   $\text{cm}^{-1}$ , die mit einer Konformationsänderung im angeregten Zustand zu erklären sind. Diese Konformationsänderung ist allerdings entgegen der Beobachtungen aus Kapitel 2.3.4. und 2.6.2. nicht darauf zurückzuführen, dass sich die Orientierung der Perfluorarylsubstituenten zu dem BN-Heterocyclus ändert, weil die Emissionsmaxima von **69-72** im Vergleich zu den jeweiligen 2-Arylbenzodiazaborolen **46-49** hypsochrom verschoben sind. Ausserdem zeigen die Emissionsbanden der Verbindungen **69-72** Lösungsmittelabhängigkeiten und gipfeln in solvatochromen Verschiebungen um  $2000$   $\text{cm}^{-1}$ . Somit besitzen die Moleküle **69-72** im angeregten Zustand ein signifikantes Dipolmoment, das auf einer Ladungstrennung im angeregten Zustand beruht.

Aus den Beobachtungen der Absorptions- und Emissionsspektren von **69-72** ergibt sich somit, dass sich die Moleküle bei der Anregung umorientieren. Es kommt zu einer Planarisierung, die einen Ladungstransfer ermöglicht, der sich dann in der Solvatochromie der Emission widerspiegelt. Dementsprechend handelt es sich bei den Verbindungen **69-72** eindeutig um Donor-Akzeptorverbindungen (Abbildung D56).



**Abb. D56:** Charge-Transfer Übergang der Donor-Akzeptor Verbindungen **69-72** (links),  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang von Verbindung **73**

Bei Verbindung **73** ist keine Solvatochromie für die Emission zu beobachten. Die Emission dieser Verbindung kann auf die Wechselwirkung des Thiophens mit dem perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborol zurückgeführt werden. Es handelt sich hier um keinen lichtinduzierten Ladungstransfer, sondern einfach um einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, bei dem der angeregte Zustand kaum polar ist.

Die hypsochrome Verschiebung der Emission in THF kann auf eine Adduktbildung zwischen THF und einer Benzodiazaboroleinheit zurückgeführt werden. Dabei wirkt die komplexierte Benzodiazaboroleinheit induktiv auf die Emission ein, so dass eine Bande bei  $\lambda_{\text{max}}=397$  nm beobachtet wird.

Die angesprochene Adduktbildung ist auch für Verbindung **71** zu beobachten. Dadurch wird allerdings bei **71** allerdings der Ladungstransfer zusätzlich verhindert und auch hier ist die beobachtete Emission auf die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der Arylbrücke und dem tetrafluorpyridylsubstituierte Benzodiazaborol zurückzuführen (siehe Abbildung D56).

Bei den Quantenausbeuten setzt sich der Trend aus den vorangegangenen Beobachtungen fort, wobei die tetrafluorpyridylsubstituierten Verbindungen auf äussere Einflüsse (z.B. Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel) sensibler als ihre Pentafluorphenylanaloga reagieren. So hat **69** in Dichlormethan eine Quantenausbeute von 97%, wohingegen für **71** nur noch 2% gemessen werden. Bei den thiophenverbrückten Verbindungen **70** und **72** ist dieser Trend nicht so deutlich, was vor allem auf die unterschiedliche elektronische Eigenschaften des Thiophens gegenüber der Phenylenbrücke zurückzuführen ist.

Die Systeme **69-72** unterstreichen das Akzeptorpotential der neuen perfluorarylsubstituierten

## Ergebnisse und Diskussion

Benzodiazaborolbausteine hin. Um ihre starken Akzeptoreigenschaften zu demonstrieren, werden diese mit anderen starken Akzeptorgruppen, wie der Dimesitylboryl- und der Cyanoeinheiten verglichen. In Abbildung D57 sind die entsprechenden Vergleichsverbindungen abgebildet.

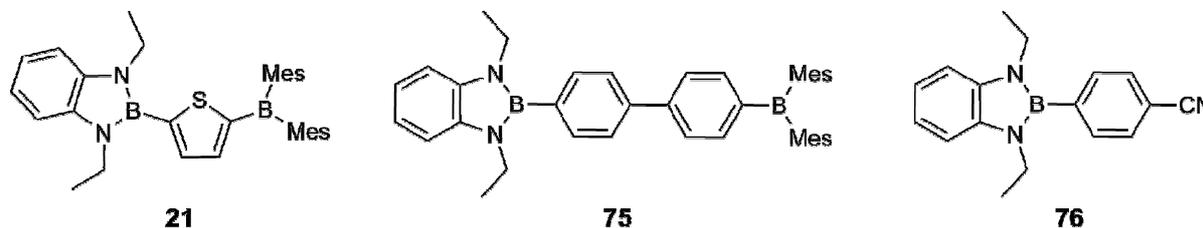


Abb. D57: Donor-Akzeptor Verbindungen **21**, **75** und **76**

Als Maß für die Akzeptorstärke soll die solvatochrome Verschiebung dienen. Die photophysikalischen Daten der Verbindungen **21**, **75** und **76** sind aus der Dissertation von D. EICKHOFF entnommen (Tabelle 35).<sup>[39]</sup>

Tabelle 35: Photophysikalische Daten der Donor-Akzeptor Verbindungen **21**, **75** und **76**

		$\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{Em}}$ [nm]	Stokes Shift [cm <sup>-1</sup> ]	Solvatochrome Verschiebung	$\Phi_{\text{fl}}$ [%]
<b>21</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	345	439	5100	2600	81
	THF	350	482	7700		46
<b>75</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	328	399	5800	3900	99
	THF	331	389	9300		2
<b>76</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	309	388	7000	2300	13
	THF	307	435	9300		25

Im Vergleich der thiophenverbrückten Verbindungen **21**, **70** und **72** hat die Dimesitylborylverbindung **21** beim Wechsel vom unpolaren Cyclohexan zum polaren THF mit 2600 cm<sup>-1</sup> eine etwas größere solvatochrome Verschiebung als die Verbindungen **70** (2100 cm<sup>-1</sup>) und **72** (2200 cm<sup>-1</sup>). Der Unterschied zwischen den perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolen und der Dimesitylborylgruppe fällt also sehr gering aus.

Beim Vergleich der biphenylverbrückten Verbindung **75** (3900 cm<sup>-1</sup>) mit den phenylenverbrückten Verbindungen **69** (2000 cm<sup>-1</sup>) und **71** (1800 cm<sup>-1</sup>) fällt der Unterschied wesentlich deutlicher aus, wobei in Verbindung **75** die verlängerte  $\pi$ -Brücke hauptsächlich zu diesem deutlichen Unterschied beiträgt. Im Vergleich zwischen **69** bzw. **71** und der cyanofunktionalisierten Verbindung **76** (2300 cm<sup>-1</sup>) fällt der Unterschied wesentlich kleiner aus.

## Ergebnisse und Diskussion

---

Demzufolge kann man den neuen perfluorarylsubstituierten Benzodiazaboroleinheiten eine etwas geringere Akzeptorstärke als den Dimesitylboryl- und Cyanogruppen zuordnen. Die neuen Benzodiazaborole verfügen also über ein enormes Potential in Donor-Akzeptor Verbindungen, was sie für zukünftige Arbeiten interessant macht.

## D. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle Experimente wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter einer Argonatmosphäre in Standardglasschliffapparaturen durchgeführt, sofern es nicht anders beschrieben ist. Die Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch mit einer Gasbrennerflamme im Hochvakuum von Wasserrückständen befreit.

Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in Umlaufapparaturen getrocknet und mit Argon gesättigt.<sup>[63]</sup>

### 2. Spektroskopische Methoden und Analytik

#### 2.1 Kernresonanzspektren

Die NMR-Messungen wurden bei einer Gerätetemperatur von 295 K unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden, sofern nicht anders angegeben, <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Proben wurden in den jeweils angegebenen getrockneten deuterierten Lösungsmitteln vermessen. 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-, HH-COSY-, HMQC- und HMBC-NMR-Spektroskopie gestützt.

#### **NMR-Spektrometer:**

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.

3) Bruker Avance III 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.

2) Bruker Avance III 300

Messfrequenzen: <sup>1</sup>H: 300.13 MHz; <sup>11</sup>B: 96.29 MHz; <sup>19</sup>F: 282,39 MHz.

#### **Referenzen:**

##### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:**

Als interner Standard diente das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde (CDCl<sub>3</sub> 7.28 ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 7.15 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5.32 ppm).

##### **<sup>13</sup>C-NMR-Spektren:**

Als interner Standard diente das Signal des deuterierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS referenziert wurde (CDCl<sub>3</sub> 77.16 ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 128.06 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 53.84 ppm).

### **<sup>11</sup>B-NMR-Spektren:**

Als externer Standard ist BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O verwendet worden.

### **<sup>19</sup>F-NMR-Spektren:**

Die Spektren wurden <sup>1</sup>H-entkoppelt aufgenommen und als externer Standard dient CFC<sub>3</sub>.

### 2.2. Massenspektren

EI-Massenspektren wurden am VG Autospec Massenspektrometer (Micromass) mit einer Ionisierungsenergie von 70eV unter der Beschleunigungsspannung von 8kV (Temperaturprogramm von 20°C-650°C) durchgeführt. Angegebenen werden die charakteristischen Peaks, wobei jeweils der signalintensivste der Isotopenmuster aufgelistet ist. Die exakten Massenspektren sind ebenfalls am VG Autospec Massenspektrometer (Micromass) mit einer HR Methode bei der Auflösung von >7000 durchgeführt worden.

### 2.3. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im analytischen Labor der Fakultät für Chemie an der Universität von Frau B. Michel durchgeführt worden.

### 2.4. Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau B. Neumann und Herrn H.-G. Stammer an der Universität Bielefeld durchgeführt. Dabei sind die Diffraktometer

1) Bruker Nonius Kappa CCD (verwendete Röntgenstrahlung: Mo<sub>Kα</sub> λ=0.71073Å)

2) Bruker AXS X8 (verwendete Röntgenstrahlung: Cu<sub>Kα</sub> λ=1.54178Å)

verwendet worden, wobei als Rechner MicroVax II unter Verwendung des Programmpakete SHELXL-97 genutzt wurden.

### 2.5. UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Messungen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren und der Lumineszenz-Lebenszeiten sowie die Berechnungen der Quantenausbeuten wurden von Lena Böhling aus der Arbeitsgruppe PC I durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer (Shimadzu UV-2550) aufgenommen. Die Emissionsspektren wurden aus zweidimensionalen AES-Spektren entnommen. Der verwendete Aufbau zur Messung der AES-Spektren ähnelt dem eines kommerziell erhältlichen Fluoreszenzspektrometers. Die Quantenausbeuten der Festkörper wurden mit Hilfe einer Integrationskugel nach der Methode von DE MELLO bestimmt. Lumineszenz-Lebenszeiten wurden mit der TCSPC-Methode gemessen.<sup>[64]</sup>

### 2.6. Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie wurde am Thermo Nicolet 380 FT-IR (ATR, Diamant) durchgeführt.

### 2.7. DFT-Rechnungen

Die Geometrieoptimierung und die Darstellungen der Molekülorbitale sind in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Chrostowska (Universität Pau, Frankreich) berechnet worden. Die quantenmechanischen Berechnungen zur Fluoridionenaffinität sind mit dem Programmpaket Gaussian 09 auf B3LYP/6-311+G Niveau durchgeführt worden.<sup>[65]</sup>

## 3. Literaturbekannte Verbindungen

### **3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (1):**

Darstellung durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Carbazol mit *tert*-Butylchlorid.<sup>[43]</sup>

### ***N*-2'-Thienyl-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (2):**

Kupferpulver katalysierte C-N-Kreuzkupplung von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol mit 2-Iodthiophen in Gegenwart von Kaliumcarbonat in DMF.<sup>[44]</sup>

### **1-Brom-4-(3',6'-di-*tert*-butylcarbazol-9'-yl)-benzol (3):**

Kupferpulver katalysierte C-N-Kreuzkupplung von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol mit 1-Brom-4-iodbenzol von Kaliumcarbonat in DMF.<sup>[44]</sup>

### **2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (5):**

Durch Cyclokondensation von *N,N'*-Diethyl-*o*-phenylendiamin mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid.<sup>[28b]</sup>

### **2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (6):**

Darstellung aus *N,N'*-Diphenyl-*o*-phenylendiamin mit Bortribromid in Gegenwart von Calciumhydrid.<sup>[38a]</sup>

### **Dimesitylfluorboran (7)**

Darstellung aus Mesitylmagnesiumbromid mit Bortrifluorid-etherat.<sup>[66]</sup>

### ***N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-*o*-phenylendiaminen (27)**

Deprotonierung von *ortho*-Phenylendiamin mit Lithiumhexamethyldisilylamid und anschließender Umsetzung mit Hexafluorbenzol.<sup>[54]</sup>

### **1-Brom-4-trimethylsilylbenzol (65)**

*Para*-Dibrombenzol wird mit *tert*-Butyllithiumlösung metalliert und mit Trimethylchlorsilan in 1-Brom-4-trimethylsilylbenzol überführt.<sup>[67]</sup>

### **2-Trimethylsilylthiophen (66)**

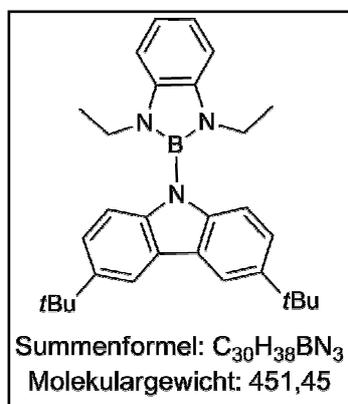
Die Darstellung erfolgt aus 2-Bromthiophen das in einer Ultraschallreaktion in Gegenwart von Magnesium und Trimethylchlorsilan zum 2-Trimethylsilylthiophen reagiert.<sup>[68]</sup>

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

## 4. Synthesen der Verbindungen

### 4.1. Synthese der 2-(Carbazolyl)-1,3,2-benzodiazaborole 8-10 und 14-19

#### 4.1.1. Synthese von 2-*N*-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**8**)



Eine *n*-Pentanlösung von *tert*-Butyllithium (1.6 M, 3.8 ml, 6.08 mmol) wird zu einer Suspension aus 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (1.70 g, 6.08 mmol) in *n*-Pentan (60 ml) getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Suspension 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (1.54 g, 6.08 mmol) zugefügt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das farblose Filtrat auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dabei kristallisiert farbloses Produkt **8** aus (2.12 g,

4.7 mmol, 77%).

**$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta =$  1.20 (t,  $^3J_{\text{H,H}}=6.9$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.70 (q,  $^3J_{\text{H,H}}=6.9$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.17 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.26 (m, 4H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$  and  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 7.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.2$  Hz, 2H,  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 8.18 (d,  $^4J_{\text{H,H}}=1.9$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta =$  15.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 32.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.4 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 109.5 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 111.0 (s,  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 116.2 (s,  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{C}$ ), 119.1 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 123.6 (s,  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 125.0, 141.0 142.6 (3s,  $t\text{BuC}-\text{CH}-\text{C}$ ), 136.6 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ) ppm.

**$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta =$  24.6 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu} =$  2960(s), 2901(m), 2865(m), 1604(m), 1488(m), 1469 (s), 1450(s), 1420(s), 1376(m), 1360(m), 1324(w), 1301(m), 1259(s), 1231(m), 1200(w), 1083(s), 1016(s), 875(m), 794(s), 732(s), 642(w), 620(m), 600(w), 552(w), 466(m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS/EI (m/z):** 451.5 [ $\text{M}^+$ ] (95%), 436.5 [ $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ] (100%).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BN}_3$  (451.45)

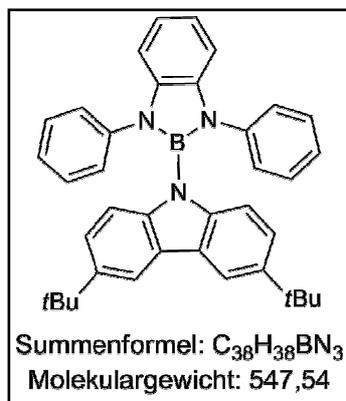
Ber.: C: 79.76%, H: 8.48%, N: 9.30%

Gef.: C: 79.21%, H: 8.50%, N: 8.44%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.2. Synthese von 2-*N*-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol

(9)



Die Suspension aus 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (0.90 g, 3.2 mmol) in *n*-Pentan (50 ml) wird bei Raumtemperatur mit einer *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1.6 M, 2 ml, 3.2 mmol) versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Suspension eine benzolische Lösung (10 ml) von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (1.10 g, 3.2 mmol) hinzugefügt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur, werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend 3 h mit 70 ml Hexan extrahiert. Nachdem *n*-Hexan vollständig entfernt worden ist, kristallisiert man das Rohprodukt aus Toluol um, wobei Produkt **9** als mikrokristalliner farbloser Feststoff anfällt (1.28 g, 2.3 mmol, 73%).

**$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ = 1.41 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.6$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.13 (m, 2H, *p*-H-Ph), 7.16 (dd,  $^{3,4}J_{\text{H,H}}=8.6, 1.7$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.19 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.25 (m, 8H, *o*-, *m*-H Ph), 7.45 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.99 (d,  $^4J_{\text{H,H}}=1.7$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ = 31.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 110.5 (s, CH=CHCH=CH), 111.6 (s, *t*BuC-CH-CH), 115.6 (s, *t*BuC-CH-C), 120.6 (s, CH=CHCH=CH), 123.6 (s, *t*BuC-CH-CH), 125.7 (s, *o*-, *m*-PhC), 126.0 (s, *p*-PhC), 125.2, 140.2, 142.5 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 136.3 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 139.2 (s, PhC-N) ppm.

**$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ = 25.6 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu}$  = 3037 (w), 2958 (m), 2860 (w), 2360 (m), 2342 (m), 1585 (m), 1499 (m), 1485 (m), 1469 (s), 1411 (m), 1380 (s), 1330 (w), 1257 (m), 1229 (s), 1185 (w), 1071 (w), 1026 (w), 878 (w), 811 (s), 742 (s), 695 (s), 648 (m), 614 (m), 510 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS/EI (m/z):** 547.3 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 532.2 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (83%).

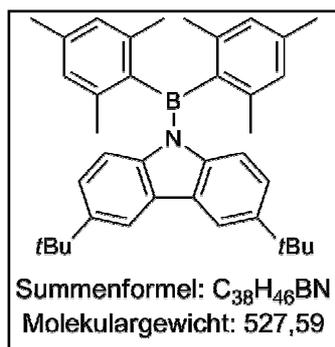
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{BN}_3$  (547.54)

Ber.: C: 83.36%, H: 7.00%, N: 7.67%

Gef.: C: 82.57%, H: 7.06%, N: 7.68%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.3. Synthese von *N*-(3',6'-di-*tert*-butylcarbazolyl)-dimesitylboran (**10**)



Bei 20°C wird zur Suspension von 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (0.56 g, 2.0 mmol) in *n*-Pentan (30 ml) eine *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1.6 M, 1.25 ml, 2.0 mmol) zugetropft. Nach 1 h wird unter stetigem Rühren die Lösung von Dimesitylfluorboran (0.54 g, 2.0 mmol) in *n*-Pentan (10 ml) zugetropft. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur weitere 16 h gerührt bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan (30ml) aufgenommen und anschließend filtriert wird. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (*n*-Pentan, R<sub>f</sub>= 0.25) von allen Verunreinigungen befreit. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhält man Produkt **10** als farblosen Feststoff (0.75g, 1.42mmol, 71%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 1.42 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.07 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.84 (m, 6H, H-Mesityl und *t*BuC-CH=CH), 7.13 (dd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub>= 1.7; 8.8 Hz, 2H, *t*BuC-CH=CH), 7.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub>= 1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 21.3 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 21.9 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 31.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 114.9 (s, *t*BuC-CH-CH), 115.4 (s, *t*BuC-CH-C), 123.8 (s, *t*BuC-CH-CH), 128.6 (s, BC-C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 128.1, 141.0, 141.6 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 138.8, 145.5 (2s, BC-C(CH<sub>3</sub>)-CH-C(CH<sub>3</sub>)) ppm.

**<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 51.0 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu}$  = 3027(w), 2949(s), 2918(s), 1606(m), 1690(m), 1467(s), 1392(s), 1298(m), 850(s), 818(s) cm<sup>-1</sup>.

**MS/EI (m/z):** 527.4 [M<sup>+</sup>] (100%), 512.4 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (41%), 249.2 [BMes<sub>2</sub><sup>+</sup>] (68%).

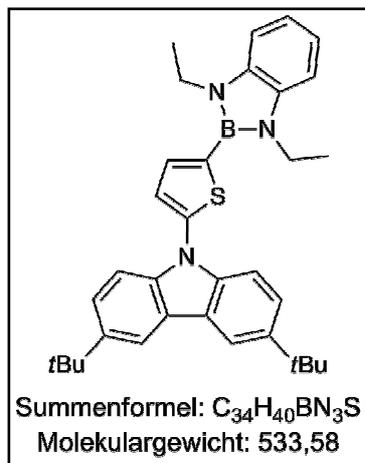
**Elementaranalyse:** C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>BN (527.59)

Ber.: C: 86.51%, H: 8.79%, N: 2.65%

Gef.: C: 86.50%, H: 9.01%, N: 2.40%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.4. Synthese von 5'-N-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-2'-thienyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**14**)



Zur Lösung von *N*-2'-Thienyl-3,6-*tert*-butylcarbazole (1.20 g, 3.3 mmol) in Diethylether (50 ml) wird eine *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1.6 M, 2.1 ml, 3.4 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 2 h Rühren wird 2-Brom-1,3-diethyl-benzodiazaborol (0.85 g, 3.36 mmol) hinzugefügt und weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan (40 ml) suspendiert und filtriert. Aus der *n*-Hexanlösung kristallisiert Produkt **14** nach 3 d bei 4°C als beigefarbener Feststoff aus (1.20 g, 2.2 mmol, 68%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 1.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.2 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.08 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.2 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.14 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.21 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.6 Hz, 1H, SC-CH-CH-CN), 7.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.6 Hz, 1H, SC-CH-CH-CN), 7.59 (s, 4H *t*BuC-CH-CH), 8.20 (s, 2H, C-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 16.3 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.0 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 108.9 (s, CH=CHCH=CH), 109.7 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.2 (s, *t*BuC-CH-C), 119.0 (s, CH=CHCH=CH), 123.9 (s, *t*BuC-CH-CH), 124.6 (s, SC-CH-CH-CN), 132.9 (s, SC-CH-CH-CN), 123.6, 140.1, 143.6 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 137.1 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 143.8 (s, S-C-N) ppm.

**<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ=25.8 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu}$  = 3037(w), 2960(s), 2926(m), 1678(m), 1602(s), 1549(s), 1488(m), 1469(s), 1397(s), 1363(s), 1263(m), 1233(s), 1045(m), 880(w), 809(s), 735(s), 730(s), 653(m), 614(m), 510(m) cm<sup>-1</sup>.

**MS/EI (m/z):** 533.3 [M<sup>+</sup>] (100%), 518.35 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (36%).

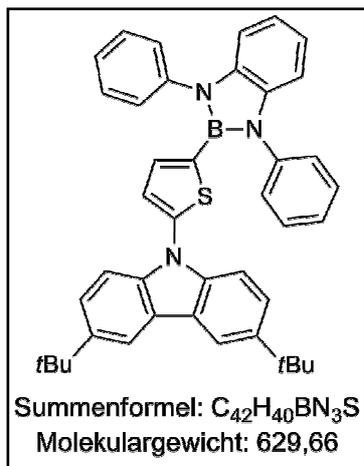
**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>3</sub>S (533.58)

Ber.: C: 76.53%, H: 7.56%, N: 7.88%

Gef.: C: 74.56%, H: 7.74%, N: 7.50%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.5. Synthese von 5'-N-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-2'-thienyl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**15**)



Eine *n*-Hexanlösung von *n*-Butyllithium (1.6 M, 1.5 ml, 2.4 mmol) wird zur Lösung von *N*-2'-Thienyl-3,6-*tert*-butylcarbazol (0.88 g, 2.4 mmol) in Diethylether (50 ml) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 1 h wird die Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (0.84 g, 2.4 mmol) in Benzol (10 ml) langsam zugetropft. Die so erhaltene Lösung wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wird in *n*-Pentan (40 ml) suspendiert und filtriert. Bei 4°C scheiden sich aus der *n*-Pentanlösung cremefarbene Kristalle ab. Nach wiederholtem Umkristallisieren erhält man Produkt **15** (0.94 g, 1.5 mmol, 62%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 1.47 (s, 18H, *t*Bu), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>= 3.8 Hz, 1H, SC-CH-CH), 6.96 (m, 3H, CH=CHCH=CH, and SC-CH-CH), 7.04 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.32 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>= 8.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.45 (dd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub>= 8.7, 1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.47 (m, 2H, *p*-H-Ph), 7.53 (m, 4H, *m*-H-Ph), 7.57 (m, 4H, *o*-H-Ph), 8.08 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub>= 1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 32.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 109.7 (s, CH=CHCH=CH), 110.0 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.1 (s, *t*BuC-CH-C), 120.0 (s, CH=CHCH=CH), 123.7 (s, *t*BuC-CH-CH), 125.4 (s, SC-CH-CH-CN), 127.4 (s, NC-CH=CH-CH), 128.6, 129.9 (2s, NC-CH=CH-CH), 135.9 (s, SC-CH-CH-CN), 123.4, 140.1, 143.4 (3s, *t*BuC-CH-C), 138.4 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 144.5 (s, S-C-N) ppm.

**<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 25.6 ppm.

**IR (ATR, Diamant):** = 3037(w), 2959(s), 2898(m), 1589(s), 1541(s), 1456(m), 1362(s), 1228(s), 1063(m), 880(w), 839(s), 740(s), 697(m), 510(m) cm<sup>-1</sup>.

**MS/EI (m/z):** 629.3[M<sup>+</sup>] (100%), 614.2 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (36%).

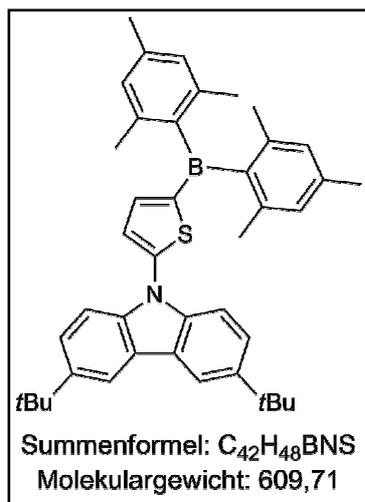
**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>BN<sub>3</sub>S (629.66)

Ber.: C: 80.11%, H: 6.40%, N: 6.67%

Gef.: C: 77.60%, H: 6.19%, N: 6.46%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.6. Synthese von 5'-N-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-2'-thienyl-dimesitylboran (**16**)



Mittels einer *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (1.6 M, 2.1 ml, 3.3 mmol) wird bei Raumtemperatur 2-(*N*-3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)thiophen (1.2 g, 3.3 mmol) in Diethyletherlösung (50 ml) metalliert. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von Dimesitylfluorboran (0.9 g, 3.3 mmol) in 10 ml *n*-Pentan hinzugefügt und weitere 16 h gerührt. Der Suspension wird Wasser (10 ml) zugesetzt und die Phasen getrennt. Nach dreifachem Waschen der organischen Phase mit Wasser (je 25 ml) wird die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend entfernt man das

Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den gelben Feststoff aus *n*-Hexan um. So erhält man analysenreines Produkt **16** als gelbe Kristalle (1.3 g, 2.1 mmol, 65%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 1.52 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.28 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.92 (s, 4H, H-Mesityl), 7.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=3.8 Hz, 1H, SC-CH-CH), 7.56 (dd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub>=1.7, 8.5 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH-C), 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=3.8 Hz, 1H, SC-CH-CH), 7.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=8.5 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH-C), 8.15 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub>=1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 21.2 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 23.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 31.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 110.0 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 116.2 (s, *t*BuC-CH-C), 123.5 (s, NC-CH-CH-CS), 124.0 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 128.2 (s, BC-C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 140.3 (s, NC-CH-CH-CS) 123.9, 139.0, 141.0 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 144.1, 145.7 (2s, BC-C(CH<sub>3</sub>)-CH-C(CH<sub>3</sub>)) 152.0 (s, NC-CH-CH-CS) ppm.

**<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 64.9 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu}$  = 2950(s), 1605(m), 1518(m), 1487(m), 1430(s), 1363(s), 1224(m), 844(s), 820(s), 713(s), 610(s) cm<sup>-1</sup>.

**MS/EI (m/z):** 609.5 [M<sup>+</sup>] (100%), 594.4 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (44%), 249.2 [BMes<sub>2</sub><sup>+</sup>] (20%).

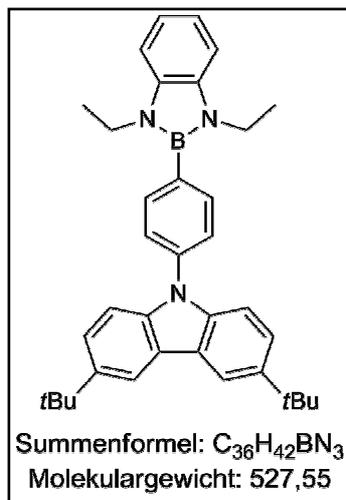
**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>BNS (609.71)

Ber.: C: 82.74%, H: 7.94%, N: 2.30%

Gef.: C: 82.28%, H: 7.93%, N: 2.25%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.7. Synthese von 2-(4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)-phenyl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (**17**)



Zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (0.20 g, 8.2 mmol) und LiCl (0.13 g, 3.0 mmol) in THF (30 ml) werden 4-Brom-1-*N*-(3',6'-di-*tert*-butylcarbazolyl)-benzol (1.00 g, 2.3 mmol) und 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (0.65 g, 2.6 mmol) gegeben. Der Ansatz wird 18 h zum Sieden erhitzt. Danach entfernt man das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, nimmt den Rückstand in *n*-Pentan auf und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert Produkt **17** als farbloser mikrokristalliner Feststoff aus (0.82 g, 1.5 mmol, 68%)

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 1.45 (t,  $^3J_{\text{H,H}}=7.1$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.94 (q,  $^3J_{\text{H,H}}=7.1$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.13 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.21 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.53 (m, 4H, *t*BuC- $\text{CH}_2$ -C, *t*BuC- $\text{CH}-\text{CH}$ ), 7.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.5$  Hz, NC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ), 7.82 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.5$  Hz, NC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ), 8.2 (s, 2H, *t*BuC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 16.3 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) 32.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37.7 (s,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 108.9 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 109.3 (s, *t*BuC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$ ), 116.2 (s, *t*BuC- $\text{CH}-\text{C}$ ), 118.8 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 123.6 (s, *t*BuC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$ ), 126.0 (s, NC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ), 134.8 (s, NC- $\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ), 137.1 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 138.5 (s, N- $\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ), 123.4, 139.1, 142.9 (3s, *t*BuC- $\text{CH}-\text{C}-\text{C}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 28.6 ppm.

IR (ATP, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 3034(w), 2956(s), 2926(m), 1600(s), 1519(s), 1470(s), 1401(s), 1371(s), 1263(m), 1233(s), 1045(m), 875(w), 809(s), 667(m)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS/EI (m/z): 527.4 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 512.4 [ $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ] (69%).

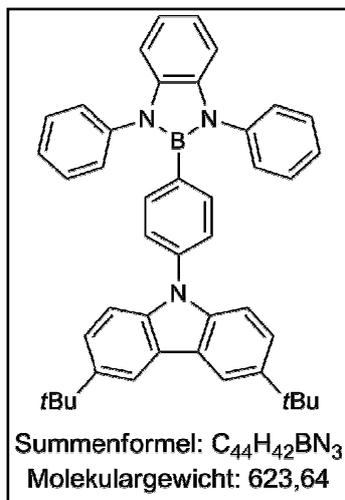
Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{BN}_3$  (527.55)

Ber.: C: 81.96%, H: 8.02%, N: 7.96%

Gef.: C: 81.16%, H: 8.37%, N: 7.57%

## Experimenteller Teil

### 4.1.8. Synthese von 2-(4'-(3'',6''-di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)phenyl)-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (**18**)



4-Brom-1-*N*-(3',6'-di-*tert*-butylcarbazolyl)-benzol (1.00 g, 2.3 mmol) wird in Diethylether (50 ml) gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach beendeter Zugabe einer *n*-Butyllithiumlösung (1.44 ml, 2.3 mmol, 1.6 M *n*-Hexan) lässt man den Ansatz im Kältebad auf ca.  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Man kühlt wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ab und tropft die Lösung von 2-Brom-1,3-diphenyl-1,3,2-benzodiazaborol (0.91 g, 2.3 mmol) in Benzol (15 ml) zu. Der Ansatz wird weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand 2 d mit *n*-Hexan (60 ml). Der farblose

Feststoff, der dabei aus dem Extrakt ausfällt, wird abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an analysereinem Produkt **18** beträgt 63% (0.90 g, 1.44 mmol).

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.10 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.16 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.36 (m, 6H, *t*BuC-CH-CH, NC-CH-CH-CB), 7.46 (m, 8H, BN-Ph, *m*-H Ph, *p*-H Ph und *t*BuC-CH-CH), 7.53 (m, 4H, BN-Ph, *o*-Ph), 8.15 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 1.7\text{Hz}$ , 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.0$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 109.4 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 110.2 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.1 (s, *t*BuC-CH-C), 120.1 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 123.4 (s, *t*BuC-CH-CH), 125.2 (s, NC-CH-CH-CB), 126.6 (s, NC-CH-CH-CH), 127.9, 129.4 (2s, NC-CH-CH-CH), 136.1 (s, NC-CH-CH-CB), 123.5, 140.4, 142.9 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 137.9 (s, BN-C-CH-CH-CH), 138.5 (s, NC-CH-CH-CB), 138.8 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 144.5 (s, S-C-N) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ NMR (160MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.2$  ppm.

MS/EI (m/z): 623.4 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 608.2 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (64%).

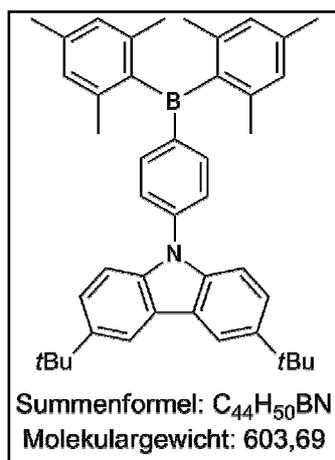
Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{BN}_3$  (623.64)

Ber.: C: 84.74%, H: 6.79%, N: 6.74%

Gef.: C: 84.18%, H: 7.17%, N: 6.71%.

## Experimenteller Teil

### 4.1.9. Synthese von (4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)phenyl)-dimesitylboran (**19**)



Die Lösung von 4-Bromphenyl-1-*N*-3',6'-di-*tert*-butylcarbazol (1.20 g, 2.70 mmol) in Diethylether (50 ml) wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer *n*-Butyllithiumlösung (1.7 ml, 2.72 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach dem Aufwärmen des Ansatzes auf ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  fügt man eine Lösung von Dimesitylfluorboran (0.72 g, 2.70 mmol) in *n*-Pentan (10 ml) hinzu. Die Reaktionslösung wird dann langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und dann mit Wasser (10 ml) versetzt. Man trennt die Phasen und wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete organische Phase wird im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Rückstand wird aus *n*-Hexan (25 ml) umkristallisiert, wobei **19** als mikrokristalliner farbloser Feststoff anfällt (0.97 g, 1.61 mmol, 59%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 1.59 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.22 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.98 (s, 4H, H-mesityl), 7.59 (s, 4H, *t*BuC-CH-CH-C), 7.68 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.2 Hz, 2H, NC-CH-CH-CB), 7.84 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.1 Hz, 2H, NC-CH-CH-C-B), 8.27 (s, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 21.2 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 23.5 (s, *o*-CH<sub>3</sub>), 31.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 109.4 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.3 (s, *t*BuC-CH-C), 123.7 (s, *t*BuC-CH-CH), 125.3 (s, NC-CH-CH-CB), 128.2 (s, BC-C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 137.9 (s, NC-CH-CH-CB) 123.7, 138.8, 143.2 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 138.7, 140.8 (2s, BC-C(CH<sub>3</sub>)-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 141.4 (s, NC-CH-CH-CB), 141.6 (s, BC-C(CH<sub>3</sub>)-CH), 143.9 (s, NC-CH-CH-C-B) ppm.

**<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 71.3 ppm.

**IR (ATR, Diamant):**  $\tilde{\nu}$  = 3018(w), 2959(s), 1605(m), 1487(m), 1470(s), 1390(s), 1218(m), 831(s), 802(s) cm<sup>-1</sup>.

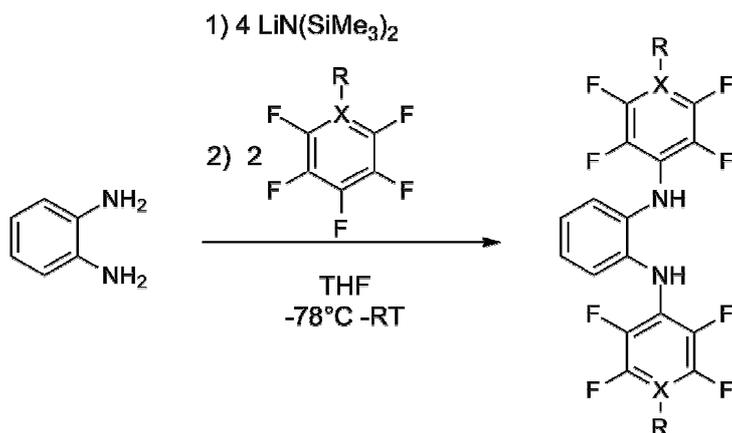
**MS/EI (m/z):** 603.4 [M<sup>+</sup>] (100%), 588.0 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (44%).

**Elementaranalyse:** C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>BN (603.69)

Ber.: C: 87.54%, H: 8.35%, N: 2.32%

Gef.: C: 87.29%, H: 8.36%, N: 2.43%.

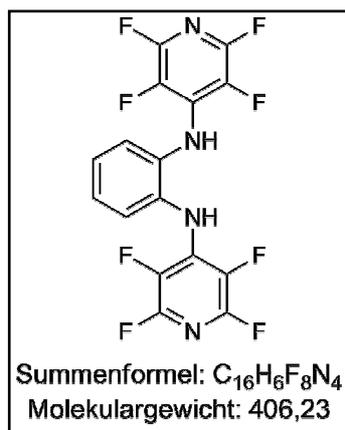
4.2. Synthese von *N,N'*-Di(perfluoraryl)-*o*-phenyldiaminen 28-29



Die Lösung von *ortho*-Phenyldiamin (5 g, 46 mmol) in THF (150 ml) wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. In einem kühlbaren Tropftrichter wird eine *n*-Butyllithiumlösung (116 ml, 186 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) vorgelegt und zu der kalten Lösung portionsweise Hexamethyldisilazan (30 g, 186 mmol) hinzugefügt. Die so gewonnene Lithiumhexamethyldisilylamid-Lösung wird dann zu der kalten Phenyldiaminlösung getropft (60-70 min), wobei sich diese tief violett färbt. Anschließend lässt man diese Lösung im Kältebad auf ca.  $0^{\circ}\text{C}$  aufwärmen, bevor wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird. Nachdem die Lösung 10 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt worden ist, wird das Perfluoroarylen (92.2 mmol) hinzugetropft und diese Lösung innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Danach fügt man Wasser (80 ml) und THF (50 ml) hinzu und trennt das Zweiphasengemisch. Die organische Phase wird zweimal mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (50 ml) gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und mit THF (je 50 ml) dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Die so erhaltenen braunen Feststoffe werden auf unterschiedliche Weise aufgearbeitet.

## Experimenteller Teil

### 4.2.1. Synthese von *N,N'*-ortho-Bis(2,3,5,6-tetrafluorpyridyl)-phenylendiamin (**28**)



Das braune feste Rohprodukt wird im Vakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei  $140^\circ\text{C}$  Badtemperatur sublimiert, wobei sich ein gelber Feststoff am Kühlfinger abscheidet und ein schwarzer Rückstand zurückbleibt. Das Sublimat wird anschließend aus Benzol (250 ml) umkristallisiert. Man erhält Produkt **28** als blassgelben Feststoff (12.5 g, 30.8 mmol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.19$  (bs, 2H,  $\text{NH}$ ),  $7.16$  (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ),  $7.28$  (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ) ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.15$  (bs, 2H,  $\text{NH}$ ),  $6.42$  (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ),  $6.78$  (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 122.9$  (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ),  $126.4$  (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ),  $132.0$  (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ),  $132.7$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=235$  Hz,  $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ),  $144.1$  (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=240$  Hz,  $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -155.8$  (m, 4F, *o*-F),  $-92.1$  (m, 4F, *m*-F) ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -155.8$  (m, 4F, *o*-F),  $-92.1$  (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 406.1 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 367.1 [ $\text{M}^+ - 2\text{F}$ ] (20%), 236.1 [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{F}_4\text{N} - \text{HF}$ ] (31%).

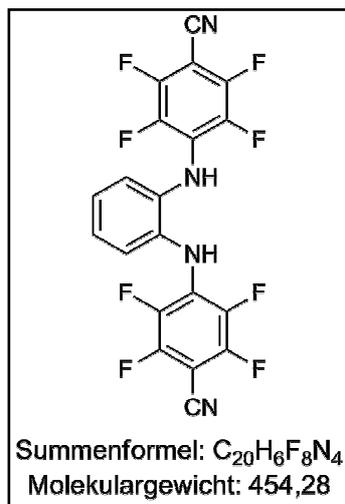
Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{F}_8\text{N}_4$  (406.23)

Ber.: C: 47.31%, H: 1.49%, N: 13.79%

Gef.: C: 47.16%, H: 1.39%, N: 13.69%.

## Experimenteller Teil

### 4.2.2. Isolierung von *N,N'*-ortho-Bis(2, 3, 5, 6-tetrafluor-4-cyanophenyl)-phenylendiamin (29)



Nach vollständiger Trocknung im Hochvakuum wird das braune Rohprodukt in Toluol (250 ml) suspendiert. Der anfallende Feststoff wird abfiltriert und getrocknet. Die beschriebenen Schritte werden weitere dreimal wiederholt. Das noch leicht verunreinigte Produkt wird anschließend aus Dichlormethan (14 g auf 350 ml) umkristallisiert, wobei man Produkt **29** als blass rosafarbene Kristalle (12.5 g, 27.6 mmol, 60%) erhält.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.08$  (bs, 2H,  $\text{NH}$ ), 7.05 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.23 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ) ppm.

$^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 6.10$  (bs, 2H,  $\text{NH}$ ), 6.99 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.13 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 83.2$  (m,  $\text{C}_5\text{F}_4\text{CCN}$ ), 108.7 (s,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$ ), 122.4 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 126.4 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 132.9 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 138.6 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=246$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$ ), 148.5 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=261$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_4\text{CN}$ ) ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (470MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -150.6$  (m, 4F, *o*-F), -133.1 (m, 4F, *m*-F) ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (470MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -150.6$  (m, 4F, *o*-F), -133.1 (m, 4F, *m*-F) ppm.

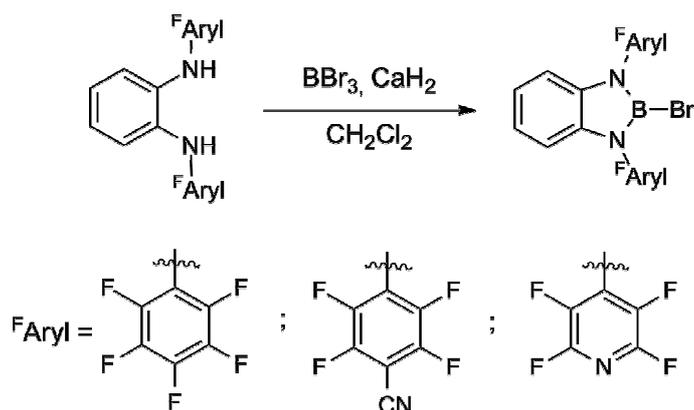
MS/EI (m/z): 454.0 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 434.0 [ $\text{M}^+ - \text{HF}$ ] (52%), 415.0 [ $\text{M}^+ - \text{F} - \text{HF}$ ] (26%).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{F}_8\text{N}_4$  (454.28)

Ber.: C: 52.88%, H: 1.33%, N: 12.33%

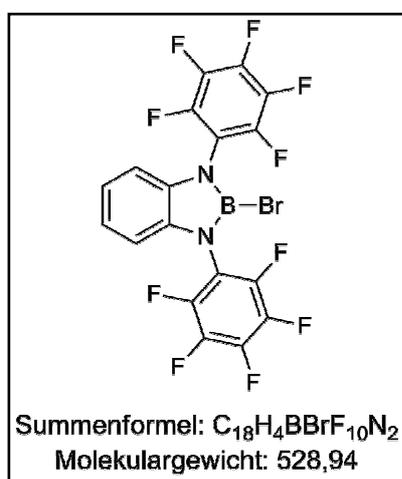
Gef.: C: 52.91%, H: 2.70%, N: 12.31%.

4.3. Synthese der 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole 30-32



Die Dichlormethanolösung (50 ml) von *N,N'*-(Diperfluoraryl)-*ortho*-phenyldiamin (12.0 mmol) und eine Lösung von Bortribromid in Dichlormethan (3.0 g, 12.0 mmol, 50 ml) werden bei Raumtemperatur gleichzeitig zur Suspension von Calciumhydrid (1.1 g, 27.5 mmol) in Dichlormethan (75 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

4.3.1. Isolierung von 2-Brom-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**30**)



Brom-bis(pentafluorphenyl)-benzodiazaborol **30** wird durch Kristallisation des Rohproduktes aus *n*-Pentan (150 ml) in Form farbloser Kristalle gewonnen (5.4 g, 10.2 mmol, 85%)

$^1H$ -NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.55 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.94 (m, 2H,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 110.7 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.5 (s,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ), 135.1 (s,  $N_2C_2$ ), 137.9 (dm,  $^1J_{C,F}=257$  Hz,  $C_6F_5$ ), 140.6 (dm,

$^1J_{C,F}=246$  Hz,  $C_6F_5$ ), 143.7 (dm,  $^1J_{C,F}=254$  Hz,  $C_6F_5$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 25.1 ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -160.9 (m, 4F, *m*-F), -153.5 (t,  $^1J_{F,F}=22$  Hz, 2F, *p*-F), -145.0 (m, 4F, *m*-F) ppm.

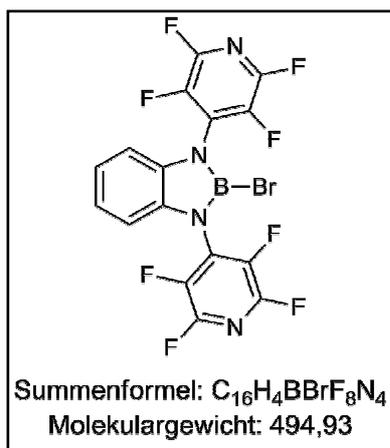
Elementaranalyse:  $C_{18}H_4BBrF_{10}N_2$  (528.94)

Ber.: C: 40.87%; H: 0.76%; 5.30%

Gef.: C: 41.44%; H: 0.93%; 5.22%.

## Experimenteller Teil

### 4.3.2. Isolierung von 2-Brom-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**31**)



Der Rückstand aus 2-Brom-1,3-di(tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol wird aus einem *n*-Hexan/Dichlormethan-Lösungsmittelgemisch (60 ml/30 ml) als farblose Kristalle erhalten (4.9 g, 9.96 mmol, 83%).

$^1H$ -NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.34 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.86 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH$ ) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 111.3 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 123.1 (s,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ), 133.7 (s,

$N_2C_2$ ), 138.0 (dm,  $^1J_{C,F}=274$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 143.8 (dm,  $^1J_{C,F}=247$  Hz,  $C_5F_4N$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 24.7 ppm.

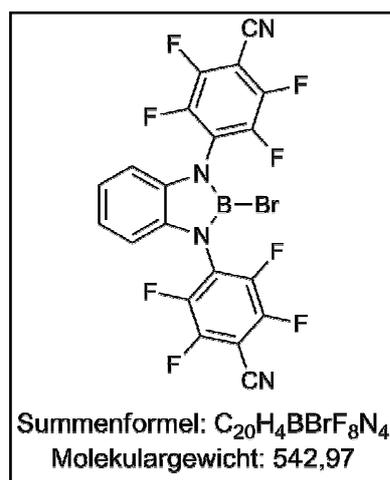
$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -143.9 (m, 4F, *o*-F), -87.5 (m, 4F, *m*-F) ppm.

Elementaranalyse:  $C_{16}H_4BBBrF_8N_4$  (494.93)

Ber.: C: 38.83%, H: 0.81%, N: 11.32%

Gef.: C: 39.42%, H: 1.03%, N: 11.18%.

### 4.3.3. Isolierung von 2-Brom-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluor-4'-cyanophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**32**)



2-Brom-1,3-di(2',3',5',6'-tetrafluor-4'-cyanophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol wird als orangebraune Kristalle aus einer Toluollösung (45 ml) gewonnen (5.2 g, 9.6 mmol, 80%).

$^1H$ -NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.55 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.96 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH$ ) ppm.

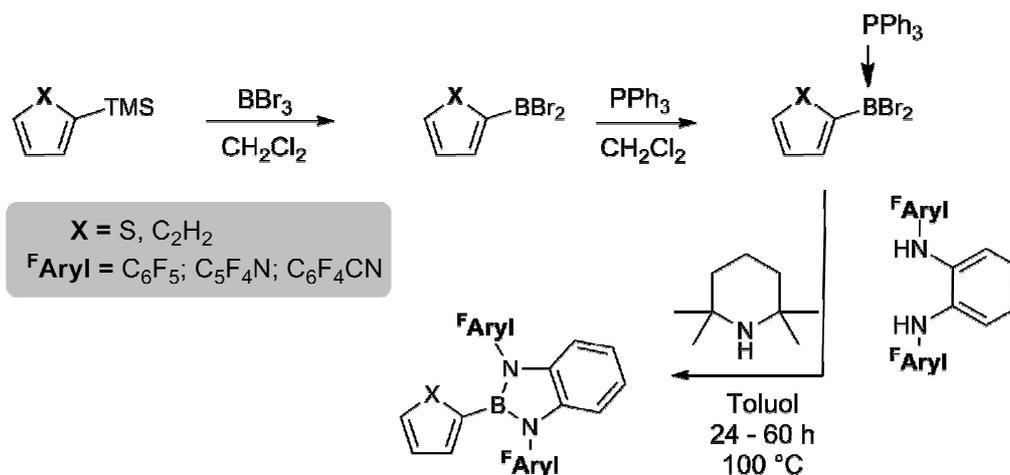
$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (75Mhz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 94.1 (m,  $C_5F_4\underline{CCN}$ ), 106.6 (m,  $C_6F_4\underline{CN}$ ), 111.2 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 123.1 (s,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ), 134.2 (s,  $N_2C_2$ ), 143.3(dm,  $^1J_{C,F}=265$  Hz,

$C_6F_4CN$ ), 147.2 (dm,  $^1J_{C,F}=265$  Hz,  $C_6F_4CN$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 24.8 (s) ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -141.2 (m, 4F, *o*-F), -131.1 (m, 4F, *m*-F) ppm.

4.4. Synthese der 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole 46 -51



Das Aryltrimethylsilan (2.2 mmol) wird in Dichlormethan (30 ml) gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren Bortribromid (526 mg, 2.1 mmol) hinzugefügt und der Ansatz bei Raumtemperatur weiter gerührt (für Aryl = Thiophen 2 h; für Aryl = Phenyl 16 h). Danach wird von Triphenylphosphin in Dichlormethan (655 mg, 2.5 mmol, 10 ml) hinzugegeben und 1-2 h nachgerührt, wobei sich die meist farbigen Lösungen schnell entfärben. Dann werden Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der so erhaltene (farblose) Feststoff wird NMRspektroskopisch untersucht und kann ohne weitere Aufreinigung weiter verarbeitet werden.

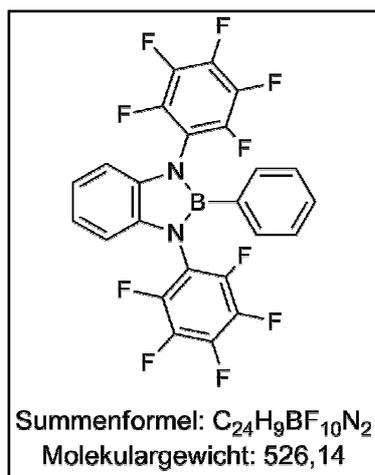
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.7$  (bs, Phenyl);  $-7.1$  (bs, Thiophen) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.9$  (bs, Phenyl),  $-4.5$  (bs, Thiophen) ppm.

Das Addukt aus Aryldibromboran und Triphenylphosphin (2.1 mmol) wird gemeinsam mit dem jeweiligen *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*ortho*-phenyldiamin (2.1 mmol) in Toluol gelöst (70ml) und Tetramethylpiperidin (636 mg, 4.5 mmol) als Hilfsbase wird zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 100°C erwärmt und bei dieser Temperatur 16-60 h gerührt. Anschließend wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und die Ammoniumsalze abfiltriert. Danach entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Die so erhaltenen Substanzen werden auf verschiedene Weise aufgereinigt.

## Experimenteller Teil

### 4.4.1. Isolierung von 2-Phenyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**46**)



Das Rohprodukt wird durch Sublimation im Vakuum bei 90-100°C vom Triphenylphosphin befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird in *n*-Hexan (30 ml) suspendiert, filtriert und bei -20°C kristallisiert, wobei man die Verbindung **46** analysenrein erhält (0.64 g, 1.16 mmol, 55%).

$^1H$ -NMR (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.66 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 7.00 (m, 3H, 3,4-Ph), 7.05 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 7.34 (m, 2H, 2-H-Ph) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ =110.8 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.3 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 132.4, 130.5, 128.5 (3s, BC- $\underline{CH-CH-CH}$ ), 136.1 (s,  $N_2C_2$ ), 138.0 (dm,  $^1J_{C,F}=255$  Hz,  $C_6F_5$ ), 140.6 (dm,  $^1J_{C,F}=255$  Hz,  $C_6F_5$ ), 144.2 (dm,  $^1J_{C,F}=255$  Hz,  $C_6F_5$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.7 ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (470MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -161.3 (m, 4F, *m*-F), -154.3 (t,  $^1J_{F,F}=22$  Hz, 2F, *p*-F), -146.1 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 526.1 [ $M^+$ ] (100%).

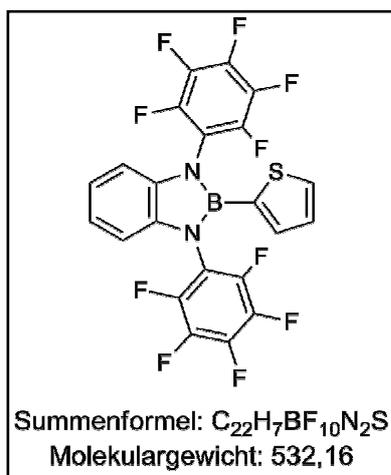
Elementaranalyse:  $C_{24}H_9BF_{10}N_2$  (526.14)

Ber.: C: 54.79%, H: 1.72%, N: 5.32%

Gef. C: 54.62%, H: 1.85%, N: 5.23%.

## Experimenteller Teil

### 4.4.2. Isolierung von 2-Thienyl-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**47**)



Nachdem das Triphenylphosphin im Vakuum bei ca. 90-100°C durch Sublimation entfernt worden ist, wird 2-Thienyl-1,3-di(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol in Form farbloser Kristalle aus dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Dichlormethan (25/5 ml) bei 4°C analysenrein isoliert (0.75 g, 1.41 mmol, 67%).

$^1H$ -NMR (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.75 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.81 (t,  $^3J_{H,H}=4.1$  Hz, 1H, 4-H-Thio), 7.09 (d,  $^3J_{H,H}=4.0$  Hz, 1H, 3-H-Thio), 7.15 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 7.64 (d,  $^3J_{H,H}=4.1$  Hz, 1H, 5-H-Thio) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125, MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 110.4 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.1 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 128.5, 131.9, 134.8 (3s,  $\underline{BCCHCHCHS}$ ), 136.1 (s,  $N_2C_2$ ), 138.0 (dm,  $^1J_{C,F}=252$  Hz,  $C_6F_5$ ), 140.8 (dm,  $^1J_{C,F}=255$  Hz,  $C_6F_5$ ), 144.5 (dm,  $^1J_{C,F}=252$  Hz,  $C_6F_5$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 27.8 ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (470MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -160.9 (m, 4F, *m*-F), -153.8 (t,  $^1J_{F,F}=22$  Hz, 2F, *p*-F), -145.2 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 531.9 [ $M^+$ ] (100%), 511.9 [ $M^+$  -HF] (6%).

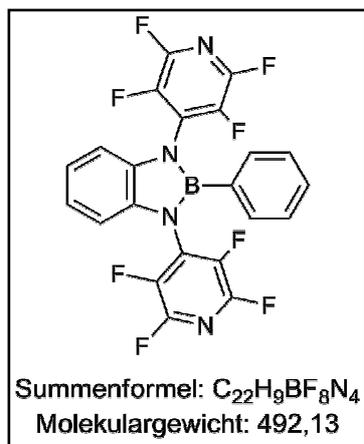
Elementaranalyse:  $C_{22}H_7BF_{10}N_2S$  (532.16)

Ber.: C: 49.65%, H: 1.33%, N: 5.26%

Gef.: C: 48.88%, H: 1.13%, N: 5.15%.

## Experimenteller Teil

### 4.4.3. Isolierung von 2-Phenyl-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (48)



Zunächst wird das Rohprodukt durch Sublimation bei 90°C im Vakuum vom Triphenylphosphin befreit. Der Rückstand wird aus Toluol bei -20°C umkristallisiert (0.71 g, 1.45 mmol, 69%).

$^1H$ -NMR (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.52 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.90 (t, 2H,  $^3J_{H,H}=7.1$  Hz, 3-H-Ph), 6.99 (m, 3H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$  und 4-H-Ph), 7.10 (d, 2H,  $^3J_{H,H}=7.0$  Hz, 2-H-Ph) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 111.2 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.7 (s,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ), 128.5, 130.7, 131.9 (3s, BC-CH-CH-CH), 134.4 (s,  $N_2C_2$ ), 138.6 (dm,  $^1J_{C,F}=263$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 144.0 (dm,  $^1J_{C,F}=245$  Hz,  $C_5F_4N$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.4 ppm.

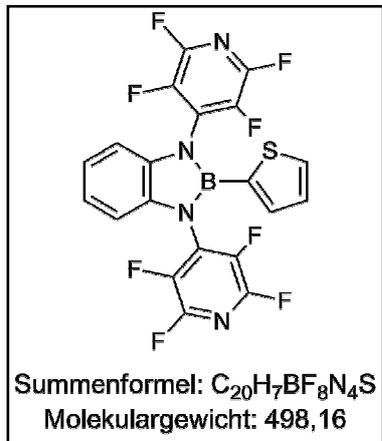
$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (470MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -145.31 (m, 4F, *o*-F), -88.01 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 492.0 [ $M^+$ ] (100%), 472.0 [ $M^+ - HF$ ] (10%).

HRMS-EI ( $C_{22}H_9BF_8N_4$ ): Ber.: 492.07870; Gef.: 492.07953.

## Experimenteller Teil

### 4.4.4. Isolierung von 2-Thienyl-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (49)



Bei 90°C wird im Vakuum das Triphenylphosphin absublimiert. Nach dem Entfernen des Sublimates wird die Temperatur auf 140°C erhöht, wobei sich das Produkt als farbloser Feststoff am Kühlfinger abscheidet. Der so erhaltenen Feststoff wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt (0.65 g, 1.30 mmol, 62%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 6.94 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=3.4 Hz, 1H, 3-H-Thio), 7.17 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=3.6 Hz, 1H, 4-H-Thio), 7.24 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=4.0 Hz, 1H, 5-H-Thio) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 110.9 (s, CH=CHCH=CH), 119.9 (s, CH=CHCH=CH), 128.9, 132.5, 135.3 (3s, BC-CH-CH-CH-S), 134.7 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 138.6 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=265 Hz, C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N), 144.1 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=248 Hz, C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N) ppm.

**<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= 27.4 ppm.

**<sup>19</sup>F-{<sup>1</sup>H}-NMR (470MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ= -144.3 (m, 4F, *o*-F), -87.4 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 498.1 [M<sup>+</sup>] (100%), 478.1 [M<sup>+</sup> -HF] (10%).

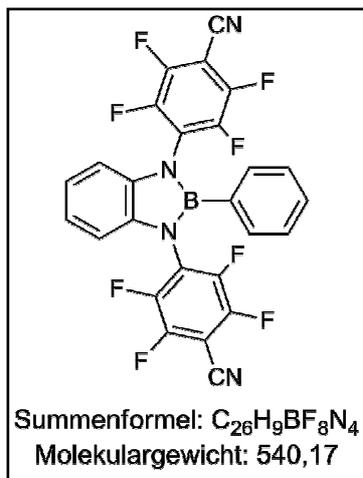
**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>7</sub>BF<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S (498.16)

Ber.: C: 48.22%, H: 1.42%, N: 11.25%

Gef.: C: 47.10%, H: 1.55%, N: 10.80%.

## Experimenteller Teil

### 4.4.5. Isolierung von 2-Phenyl-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluor-4'-cyanophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**50**)



Nach der beendeten Reaktion wird das Rohprodukt in einem Gemisch aus Dichlormethan/*n*-Hexan (10/25 ml) gelöst und auf  $-20^{\circ}C$  abgekühlt. Dabei kristallisiert aus diesem Lösungsmittelgemisch zunächst Triphenylphosphin und Rückstände von nicht abreagiertem *o*-Phenylendiamin aus. Die Mutterlauge wird zur Trockene eingengt und der Rückstand in *n*-Hexan gelöst. Bei  $-20^{\circ}C$  bilden sich nach wenigen Tagen große oranggelbe Kristalle von **50** (162 mg, 0.30 mmol, 14%).

$^1H$ -NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.63 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.99 (m, 3H, 3,4-H-Ph), 7.03 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 7.22 (m, 2H, 2-H-Ph) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$ =111.0 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.7 (s,  $CH=\underline{CHCH=CH}$ ), 131.9, 130.7, 128.5 (3s, BC- $\underline{CH-CH-CH}$ ), 135.0 (s,  $N_2C_2$ ), 143.2 (dm,  $^1J_{C,F}=260$  Hz,  $C_6F_4CN$ ), 147.1 (dm,  $^1J_{C,F}=264$  Hz,  $C_6F_4CN$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.9 ppm.

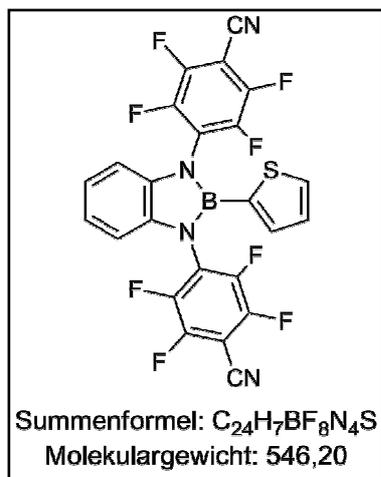
$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -142.7 (m, 4F, *o*-F), -131.7 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 540.1 [ $M^+$ ] (100%), 520.1 [ $M^+ - HF$ ] (5%).

HRMS-EI ( $C_{26}H_9BF_8N_4$ ): Ber.: 540.07870; Gef.: 540.07957.

## Experimenteller Teil

### 4.4.6. Isolierung von 2-Thienyl-1,3-bis(2',3',5',6'-tetrafluor-4'-cyanophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**51**)



Der aus der Toluolphase erhaltene Rückstand wird zunächst zweimal mit *n*-Hexan (50 ml) gewaschen und dann getrocknet und in einem Gemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (20/10 ml) bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. So erhält man gelbe Kristalle von Produkt **51** (412 mg, 0.75 mmol, 36%).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 6.60 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 6.69 (t,  $^3J_{H,H}=4.3$  Hz, 1H, 4-H-Thio), 6.90 (d,  $^3J_{H,H}=4.0$  Hz, 1H, 3-H-Thio), 6.97 (d,  $^3J_{H,H}=4.3$  Hz, 1H, 5-H-Thio), 7.01 (m, 2H,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ =110.8 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 122.7 (s,  $\underline{CH=CHCH=CH}$ ), 128.5, 130.7, 131.9 (3s,  $\underline{BC-CH-CH-CH-S}$ ), 135.0 (s,  $\underline{N_2C_2}$ ), 143.0 (dm,  $^1J_{C,F}=260$  Hz,  $C_6F_4CN$ ), 147.4 (dm,  $^1J_{C,F}=264$  Hz,  $C_6F_4CN$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 28.5 ppm.

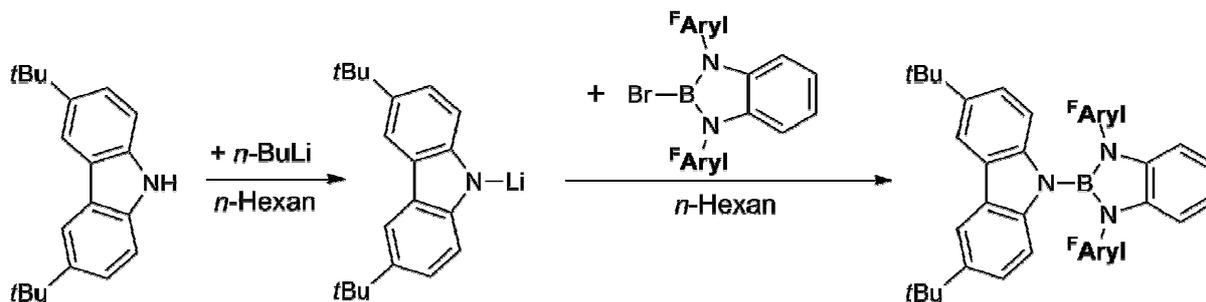
$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -142.1 (m, 4F, *o*-F) -131.4 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 545.9 [ $M^+$ ] (100%), 525.9 [ $M^+ - \text{HF}$ ] (7%).

HRMS-EI ( $C_{24}H_9BF_8N_4S$ ): ber.: 546.03512; gef.: 546.03462.

## Experimenteller Teil

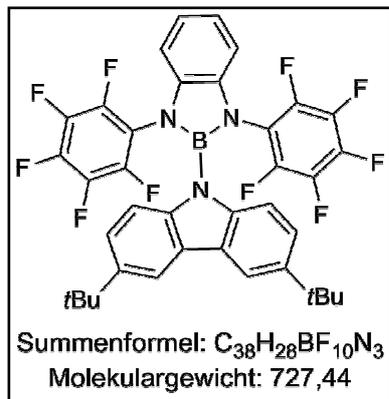
### 4.5. Synthese der 2-*N*-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole 56-58



Zu einer Suspension aus *N*-3,6-Di-*tert*-butylcarbazol (620 mg, 2.0 mmol) in *n*-Hexan wird eine *n*-Hexanlösung von *n*-Butyllithium (2 ml, 3.2 mmol, 1.6 M) zugetropft und der Ansatz bei 20°C ca. 2 h gerührt. Anschließend filtriert man. Der Filterkuchen wird im Vakuum getrocknet, bevor man ihn erneut in *n*-Hexan (50 ml) aufnimmt. Eine Lösung von 2-Brom-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborol (2.0 mmol) in Toluol (15 ml) wird zugetropft und der Ansatz weitere 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Isolierung der Reinsubstanz erfolgt individuell und wird im Weiteren erläutert.

## Experimenteller Teil

### 4.5.1. Isolierung von 2-N-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3-bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**56**)



Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan (20 ml) umkristallisiert, wobei man Produkt **56** als blassblauen Feststoff erhält (1.18 g, 1.62 mmol, 81%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 1.22 (s, 18H,  $C(\underline{C}H_3)_3$ ), 6.80 (m, 2H,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 7.11 (m, 2H,  $CH=CHCH=\underline{C}H$ ), 7.35 (dd,  $^3,4J_{H,H}=8.6$ , 1.9 Hz, 2H, *t*BuC- $\underline{C}H$ -CH), 7.47 (d, 2H, *t*BuC- $\underline{C}H$ - $\underline{C}H$ ), 8.15 (d,  $^4J_{H,H}=1.9$  Hz,  $C-\underline{C}H-C$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.8 (s,  $C(\underline{C}H_3)_3$ ), 33.3 (s,  $\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$ ), 109.2 (s,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 110.0 (s, *t*BuC- $\underline{C}H$ - $\underline{C}H$ ), 115.9 (s, *t*BuC- $\underline{C}H$ -C), 121.5 (s,  $CH=\underline{C}HCH=CH$ ), 123.1 (s, *t*BuC- $\underline{C}H$ -CH), 134.1 (s,  $N_2C_2$ ) 136.7 (dm,  $^1J_{C,F}=255$  Hz,  $C_6F_5$ ), 139.3 (dm,  $^1J_{C,F}=256$  Hz,  $C_6F_5$ ), 142.6 (dm,  $^1J_{C,F}=243$  Hz,  $C_6F_5$ ) 124.9, 139.1 143.1 (3s, *t*BuC- $\underline{C}H$ - $\underline{C}$ - $\underline{C}$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (96 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 26.7 ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (470 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -160.5 (m, 4F, *m*-F), -153.3 (t,  $^1J_{F,F}=22$  Hz, 2F, *p*-F), -146.2 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 727.1 [ $M^+$ ] (78%), 712.1 [ $M^+-CH_3$ ] (100%).

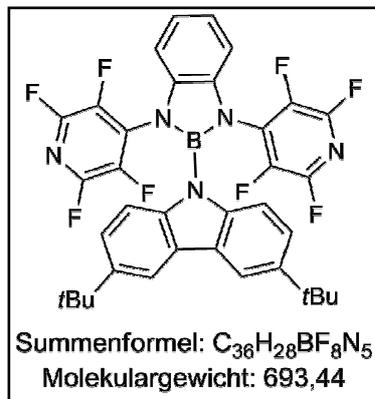
Elementaranalyse:  $C_{38}H_{28}BF_{10}N_3$  (727.44)

Ber.: C: 62.74%, H: 3.88%, N: 5.78%

Gef.: C: 62.69%, H: 4.00%, N: 5.50%.

## Experimenteller Teil

### 4.5.2. Isolierung von 2-N-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3-bis(2'',3'',5'',6''-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**57**)



Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan (70 ml) extrahiert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum und kristallisiert den Rückstand aus einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan/Dichlormethan (3/1) bei  $-20^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Produkt **57** fällt dabei als beigefarbene Kristalle an (888 mg, 1.28 mmol, 64%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.6$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.10 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.28 (m, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.34 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 8.01 (d,  $^4J_{\text{H,H}}=1.6$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.0$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 109.2 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 110.0 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.2 (s, *t*BuC-CH-C), 122.5 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 123.1 (s, *t*BuC-CH-CH), 134.5 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ) 138.2 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=263$  Hz,  $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ), 144.3 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=242$  Hz,  $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ), 125.2, 140.1 143.1 (3s, *t*BuC-CH-C-C) ppm.

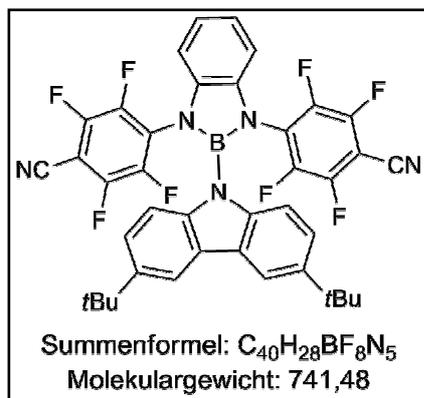
$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 26.7$  ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -145.3$  (m, 4F, *o*-F),  $-87.3$  (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 693.3 [ $\text{M}^+$ ] (70%), 678.3 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (100%).

## Experimenteller Teil

### 4.5.3. Isolierung von 2-N-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-1,3-bis(2'',3'',5'',6''-tetrafluor-4''-phenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**58**)



Das Rohprodukt wird aus *n*-Hexan/Dichlormethan (ca. 20/10ml) umkristallisiert. Auf diese Weise kann nicht abreagiertes festes Carbazol entfernt werden, während das Produkt in Lösung bleibt. Nachdem sich kein neuer Niederschlag bildet, wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und auf diese Weise **58** als beigefarbener amorpher Feststoff isoliert werden (815 mg, 1.1 mmol, 50%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 1.36 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=8.6 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 6.98 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.22 (m, 4H, CH=CHCH=CH, *t*BuC-CH-CH), 7.95 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub>=1.6 Hz, *t*BuC-CH-C) ppm.

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (75MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 31.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 93.3 (m, C<sub>5</sub>F<sub>4</sub>CCN), 107.9 (s, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN), 109.6 (s, CH=CHCH=CH), 111.2 (s, *t*BuC-CH-CH), 116.7 (s, *t*BuC-CH-C), 123.1 (s, CH=CHCH=CH), 123.9 (s, *t*BuC-CH-CH), 134.1 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 143.0 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=260 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN), 147.4 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub>=264 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN), 125.9, 139.1 144.4 (3s, *t*BuC-CH-C-C) ppm.

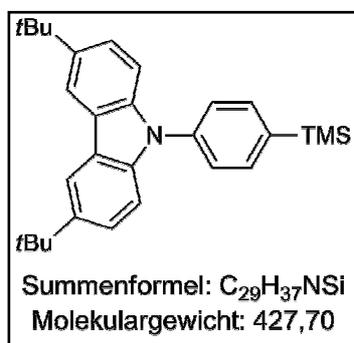
<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H-NMR (96MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= 28.1 ppm.

<sup>19</sup>F-<sup>1</sup>H-NMR (282MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ= -141.6 (m, 4F, *o*-F), -130.5 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 741.3 [M<sup>+</sup>] (65%), 726.3 [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>] (100%).

#### 4.6. Synthese der *N*-Carbazol-Aryl-Vorstufen **59** und **60**

##### 4.6.1. Synthese von *N*-(4'-Trimethylsilyl-phenyl)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**59**)



*N*-(4'-Brom-1'-phenyl)-3,6-*tert*-butylcarbazol (1.03 g, 2.4 mmol) wird in Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Eine *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan (1.6 M, 3 ml, 4.8 mmol) wird hinzugefügt und der Ansatz langsam im Kältebad auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt. Anschließend kühlt man die Lösung wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und tropft Trimethylchlorsilan (319 mg, 2.9 mmol) zu. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt,

bevor destilliertes Wasser und THF zugesetzt werden. Nach Waschen der organischen Phase mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung wird diese über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und erhält Produkt **59** als farblosen Feststoff (980 mg, 2.29 mmol, 95%).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 0.38 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.49 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.41 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.6 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH-C), 7.48 (dd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.6, 1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH-C), 7.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.1 Hz, 2H, NC-CH-CH-CSi), 7.74 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>=8.1 Hz, 2H, NC-CH-CH-CSi), 8.16 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub>=1.7 Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -0.8 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 109.5 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 116.3 (s, *t*BuC-CH-C), 123.7 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 125.9 (NC-CH-CH-CSi), 134.9 (NC-CH-CH-CSi), 138.8 (s, NC-CH-CH-CSi), 123.5, 139.22, 142.9 (3s, *t*BuC-CH-C) ppm.

**MS/EI (m/z):** 427.3 [M<sup>+</sup>] (80%), 412.2 [M<sup>+</sup> – Me] (100%).

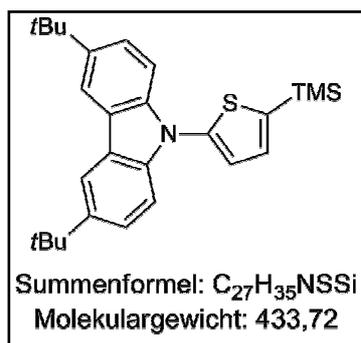
**Elementaranalyse:** C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>NSi (427.70)

Ber.: C: 81.44%, H: 8.72%, N: 3.27%

Gef.: C: 81.69%, H: 9.07%, N: 3.25%.

## Experimenteller Teil

### 4.6.2. Synthese von *N*-2'(5'-Trimethylsilyl-thienyl)-3,6-di-*tert*-butylcarbazol (**60**)



*N*-(Thien-2'-yl)-3,6-*tert*-butylcarbazol (3.9 g, 10.7 mmol) wird in Diethylether (100 ml) gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit der *n*-Hexanlösung von *n*-Butyllithium (1.6 M, 6.7 ml, 10.7 mmol) versetzt. Nach dem Zutropfen, wird die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor reines Trimethylchlorsilan (1.2 g, 11 mmol) zugetropft wird. Nach einer Reaktionszeit von ca. 16 h wird Wasser und Diethylether

zur Reaktionslösung gegeben, die organische Phase abgetrennt und mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird dann über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt kann dann aus Ethanol umkristallisiert werden, wobei Produkt **60** als cremefarbende Nadeln ausfällt (2.4 g, 5.6 mmol, 52%).

**$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$ = 0.46 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.55 (s, 18H,  $C(CH_3)_3$ ), 7.28 (d,  $^3J_{H,H}=3.5$  Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 7.35 (d,  $^3J_{H,H}=3.5$  Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 7.56 (m, 4H, *t*BuC-CH-CH-C), 8.20 (d,  $^4J_{H,H}=1.7$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$ = -0.04 (s,  $Si(CH_3)_3$ ), 32.1 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 34.8 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 109.8 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 116.2 (s, *t*BuC-CH-C), 123.9 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 124.7 (s, NC-CH-CH-CS), 133.0 (s, NC-CH-CH-CS), 138.5 (s, NC-CH-CH-CS), 123.5, 140.2, 143.5 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 145.4 (s, NC-CH-CH-CS) ppm.

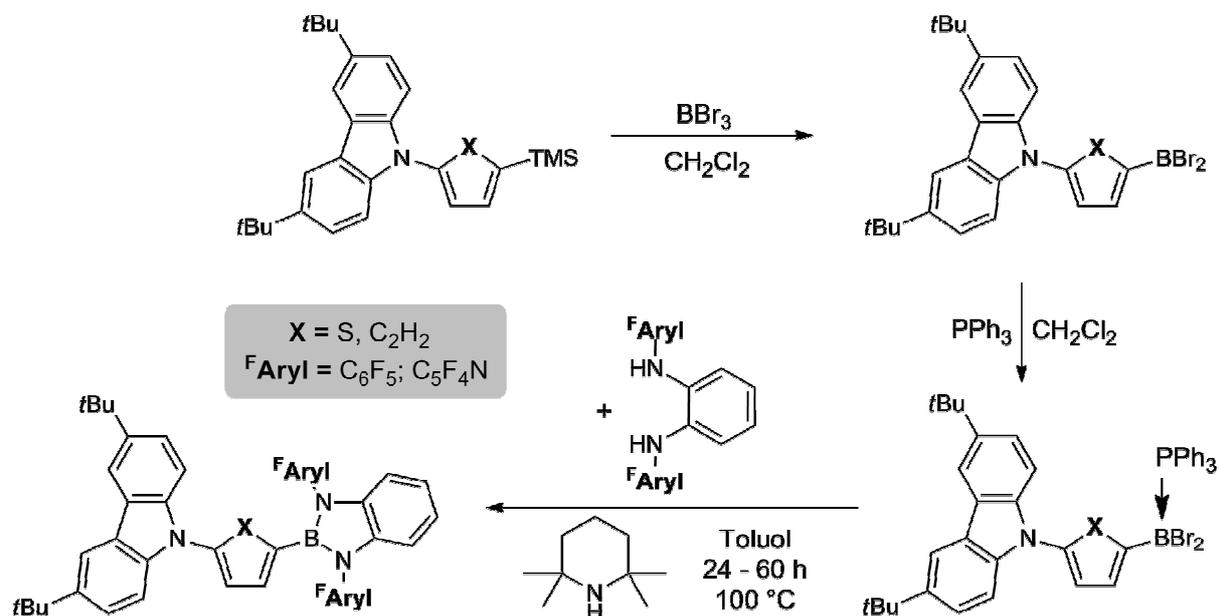
**MS/EI (m/z):** 433.2 [ $M^+$ ] (100%), 418.2 [ $M^+-CH_3$ ] (95%).

**Elementaranalyse:**  $C_{27}H_{35}NSSi$  (433.72)

Ber.: C: 74.77%, H: 8.13%, N: 3.23%

Gef.: C: 74.47%, H: 8.16%, N: 3.33%.

4.7. Synthese der *N*-(3',6'-Di-*tert*-butylcarbazolyl-aryl)-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborole 61-64



*N*-(Trimethylsilylaryl)-3,6-*tert*-butylcarbazol (710 mg, 1.64 mmol) wird in Methylenchlorid (30 ml) gelöst und mit Bortribromid (426 mg, 1.70 mmol) unter Rühren bei 20°C zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 2 h (Aryl = Thiophen) bzw. 16 h (Aryl = Phenyl) unter werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wieder in Dichlormethan (30 ml) gelöst und in Dichlormethan (10 ml) gelöstes Triphenylphosphin (446 mg, 1.70 mmol) hinzugefügt. Die so erhaltene Lösung wird weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Reaktionsverlauf in den Heterokern-NMR-Spektren ( $^{11}\text{B}$ ;  $^{31}\text{P}$ ) schon nach wenigen Minuten eine vollständige Reaktion zeigt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt und der so erhaltene Feststoff ohne weitere Aufreinigung für den weiteren Reaktionsverlauf verwendet.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.8$  (bs, Phenyl),  $-7.04$  (bs, Thiophen) ppm.

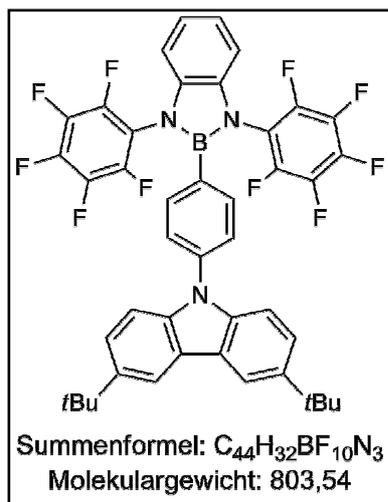
$^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (202MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.1$  (bs, Phenyl),  $-4.2$  (bs, Thiophen) ppm.

Die jeweiligen Dibromboryl-triphenylphosphinaddukte (1.64 mmol) werden in Toluol (30 ml) suspendiert und mit den entsprechenden *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*ortho*-phenyldiaminen (1.50 mmol) und Tetramethylpiperidin (494 mg, 3.50 mmol) in Toluol (20 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 100°C erwärmt und bei dieser Temperatur 16-60 h gerührt. Der Reaktionsverlauf kann dabei über die Heterokern-NMR-Spektren verfolgt werden.

## Experimenteller Teil

Anschließend wird die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und die entstandenen Salze abfiltriert. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die so erhaltenen Substanzen werden auf verschiedene Weise aufgereinigt.

### 4.7.1. Isolierung von 2-(4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)phenyl)-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**61**)



Nachdem das Rohprodukt durch Sublimation bei 100°C vom Triphenylphosphin befreit worden ist, wird Verbindung **61** durch Extraktion des Rückstandes mit *n*-Hexan analysenrein isoliert (627 mg, 0.78 mmol, 52%).

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 1.49 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.91 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 7.20 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCHCH}$ ), 7.40 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=9.0$  Hz, 2H, NC-CH-CH-CB), 7.47 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=9.0$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-CH), 7.50 (dd,  $^3,4J_{\text{H,H}}=9.0, 1.9$  Hz, 2H *t*BuC-CH-CH) 7.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}}=8.9$  Hz, 2H, NC-CH-CH-CB), 8.15 (d,  $^4J_{\text{H,H}}=2.0$  Hz, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 31.9 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34.7 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 109.2 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 110.5 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 116.2 (s, *t*BuC-CH-C), 122.0 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ ), 123.7 (s *t*BuC-CH-CH-C), 126.1 (s, NC-CH-CH-CB), 133.9 (s, NC-CH-CH-CB), 135.9 (s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 138.6 (s, NC-CH-CH-CB), 137.0 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=256$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 140.3 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=257$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 144.2 (dm,  $^1J_{\text{C,F}}=250$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 123.6, 140.1, 143.3 (3s, *t*BuC-CH-C) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 30.7 ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (470MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = -160.6 (m, 4F, *m*-F), -154.1 (t,  $^1J_{\text{F,F}}=22$  Hz, 2F, *p*-F), -144.8 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 803.3 [ $\text{M}^+$ ] (99%), 788.3 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (100%), 394.1 [ $\text{BN}_2\text{C}_6(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$ ] (25%).

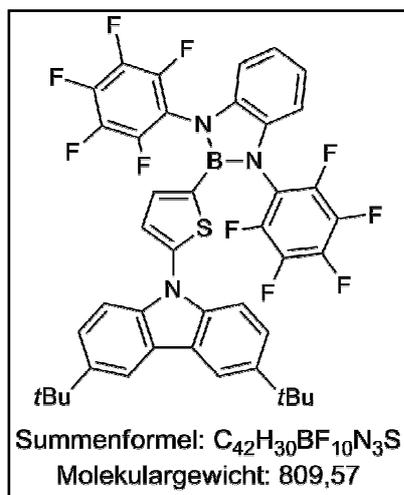
Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{BF}_{10}\text{N}_3$  (803.54)

Ber.: C: 65.77%, H: 4.01%, N: 5.23%

Gef.: C: 65.68%, H: 3.91%, N: 5.13%.

## Experimenteller Teil

### 4.7.2. Isolierung von 5'-N-(3'',6''-Di-tert-butylcarbazolyl)-2'-thienyl)-1,3-bis(pentafluorophenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**62**)



Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 100°C weitestgehend von Triphenylphosphin befreit. Anschließend wird der Sublimationsrückstand in *n*-Hexan suspendiert, filtriert und der Filtrerrückstand erneut mit *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten *n*-Hexanlösungen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Da sich immer noch Reste von Triphenylphosphin in dem Rückstand befinden, wird dieser ein weiteres Mal in eine Sublimationsapparatur überführt und bei 120°C das restliche Triphenylphosphin entfernt. Nach der zweiten Sublimation erhält man Produkt **62**

analysenrein (546 mg, 0.65 mmol, 45%).

**$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):**  $\delta$  = 1.34 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.65 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 6.85 (d,  $^3J_{H,H}$ =4.4 Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 7.03 (d,  $^3J_{H,H}$ =4.4 Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 7.05 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.38 (s, 4H, *t*BuC-CH-CH-C) 8.20 (s, 2H, *t*BuC-CH-C) ppm.

**$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):**  $\delta$  = 31.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.4 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 109.7 (s, CH=CHCH=CH), 110.5 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 116.3 (s, *t*BuC-CH-C), 122.3 (s, CH=CHCH=CH), 124.2 (s, *t*BuC-CH-CH-C), 124.5 (s, NC-CH-CH-CS), 132.9 (s, NC-CH-CH-CS), 137.0 (dm,  $^1J_{C,F}$ =255 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 140.5 (dm,  $^1J_{C,F}$ =254 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 144.5 (dm,  $^1J_{C,F}$ =252 Hz, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 136.1 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 124.2, 139.9, 144.5 (3s, *t*BuC-CH-C-C), 146.6 (s, S-C-N) ppm.

**$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):**  $\delta$  = 27.7 ppm.

**$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):**  $\delta$  = -160.6 (m, 4F, *m*-F), -153.3 (t,  $^1J_{F,F}$ =22 Hz, 2F, *p*-F), -145.2 (m, 4F, *o*-F) ppm.

**MS/EI (m/z):** 809.3 [M<sup>+</sup>] (100%), 794.3 [M<sup>+</sup> -CH<sub>3</sub>] (82%), 738.2 [M<sup>+</sup> -2Me, -2HF] (12%).

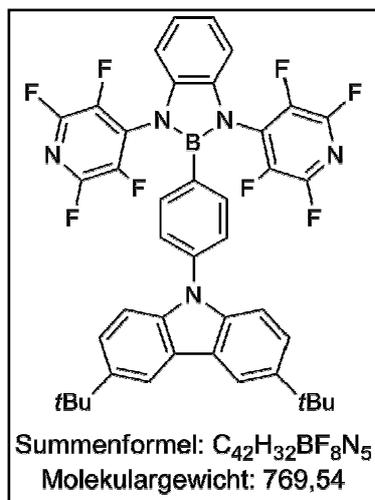
**Elementaranalyse:** C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>BF<sub>10</sub>N<sub>3</sub>S (809.57)

Ber.: C: 62.31 %, H: 3.74 %, N: 5.19 %

Gef.: C: 60.63 %, H: 4.06 %, N: 4.89 %.

## Experimenteller Teil

### 4.7.3. Isolierung von 2-(4'-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)phenyl)-1,3-bis(2''',3''',5''',6'''-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**63**)



Das erhaltene Rohprodukt wird zunächst durch Sublimation bei 100°C von Triphenylphosphin befreit. Der Rückstand wird nach dem Sublimieren mit *n*-Hexan 16h extrahiert. Analysenreines Produkt **63** (757 mg, 0.98 mmol, 60%) scheidet sich aus dem Extrakt ab.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 1.39 (s, 18H,  $C(\underline{C}H_3)_3$ ), 6.55 (m, 2H,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 7.01, (m, 4H,  $CH=CH\underline{C}H=CH$  und  $NC-CH-CH-CB$ ), 7.17 (d,  $^3J_{H,H}=4.0$  Hz, 2H,  $NC-CH-CH-CB$ ), 7.26 (d,  $^3J_{H,H}=8.6$  Hz, 2H,  $tBuC-CH-\underline{C}H$ ), 7.35 (dd,  $^3J_{H,H}=8.6$ , 1.8 Hz, 2H  $tBuC-\underline{C}H-CH$ ), 8.31 (d,  $^3J_{H,H}=1.8$  Hz, 2H,  $tBuC-\underline{C}H-C$ ) ppm.

$^{13}C-\{^1H\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.0 (s,  $C(\underline{C}H_3)_3$ ), 34.7 (s,  $\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$ ), 109.8 (s,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 111.4 (s,  $tBuC-CH-\underline{C}H-C$ ), 116.5 (s,  $tBuC-\underline{C}H-C$ ), 122.9 (s,  $CH=\underline{C}HCH=CH$ ), 124.0 (s  $tBuC-\underline{C}H-CH-C$ ), 125.7 (s,  $NC-CH-CH-CB$ ), 133.9 (s,  $NC-CH-CH-CB$ ), 135.4 (s,  $N_2C_2$ ), 138.6 (dm,  $^1J_{C,F}=263$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 144.3 (dm,  $^1J_{C,F}=240$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 124.1, 139.6, 143.0 (3s,  $tBuC-\underline{C}H-\underline{C}-\underline{C}$ ) ppm.

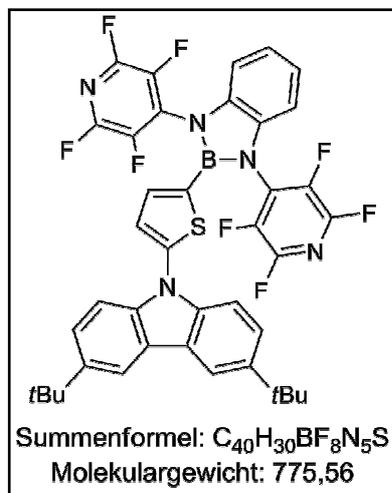
$^{11}B-\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 29.4 ppm.

$^{19}F-\{^1H\}$ -NMR (470MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -145.1 (m, 4F, *o*-F), -87.7 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 769.3 [ $M^+$ ] (89%), 754.3 [ $M^+ - CH_3$ ] (100%), 698.2 [ $M^+ - 2CH_3, -2HF$ ] (16%).

## Experimenteller Teil

### 4.7.4. Isolierung von 5'-N-(3'',6''-Di-*tert*-butylcarbazolyl)-2'-thienyl)-1,3-bis(2''',3''',5''',6'''-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**64**)



Nach dem Trocknen des Rohproduktes im Hochvakuum wird der Feststoff in *n*-Pentan (40 ml) suspendiert und filtriert. Der Filterkuchen wird ein weiteres mal in *n*-Pentan suspendiert und erneut filtriert. Die Pentanfiltrate werden vereinigt, mit Kupfer(Diodid) (2 g) versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat eingengt und auf  $-20^{\circ}C$  abgekühlt. Nach ein bis zwei Tagen scheiden sich aus dieser Lösung gelbe Kristalle ab (200 mg, 0.26 mmol, 16%).

$^1H$  NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 1.34 (s, 18H, C( $\underline{C}H_3$ )<sub>3</sub>), 6.47 (m, 2H,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 6.74 (d,  $^3J_{H,H}=4.2$  Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 6.86 (d,  $^3J_{H,H}=4.1$  Hz, 1H, NC-CH-CH-CS), 6.96 (m, 2H,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 7.35 (d,  $^3J_{H,H}=8.7$  Hz, 2H, *t*BuC-CH- $\underline{C}H$ -C), 7.42 (dd,  $^{3,4}J_{H,H}=8.7$ , 1.2 Hz, 2H *t*BuC- $\underline{C}H$ -CH-C), 8.20 (s,  $^3J_{H,H}=1.2$  Hz, 2H, *t*BuC- $\underline{C}H$ -C) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 30.6 (s, C( $\underline{C}H_3$ )<sub>3</sub>), 34.4 (s,  $\underline{C}(\underline{C}H_3)_3$ ), 108.6 (s,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 110.0(s, *t*BuC-CH- $\underline{C}H$ -C), 115.3 (s, *t*BuC- $\underline{C}H$ -C), 121.9 (s,  $\underline{C}H=CHCH=\underline{C}H$ ), 123.3 (s *t*BuC- $\underline{C}H$ -CH-C), 124.7 (s, NC-CH-CH-CS), 133.9 (s, NC-CH-CH-CS), 138.6 (dm,  $^1J_{C,F}=263$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 144.0 (dm,  $^1J_{C,F}=231$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 138.7 (s,  $N_2C_2$ ), 123.5, 139.1, 143.2 (3s, *t*BuC- $\underline{C}H$ - $\underline{C}H$ -C), 146.0 (s, S- $\underline{C}$ -N) ppm.

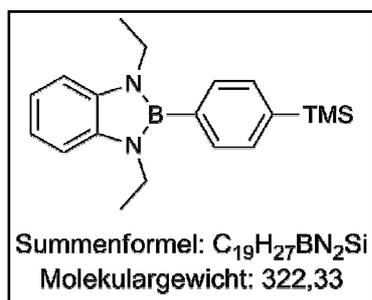
$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 28.9 ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -144.7 (m, 4F, *o*-F), -87.4 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 775.5 [ $M^+$ ] (100%), 760.5[ $M^+$  -CH<sub>3</sub>] (94%).

#### 4.8. Synthese der 2-(Trimethylsilyl-aryl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborole 67-68

##### 4.8.1. Synthese von 1,3-Diethyl-2-(4'-trimethylsilyl-1'-phenyl)-1,3,2-benzodiazaborol (**67**)



Die Lösung von 1-Brom-4-trimethylsilylbenzol (2.07 g, 9.03 mmol) in Diethylether (50 ml) wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und dann mit *tert*-Butyllithium in *n*-Pentanlösung (29 ml, 18.1 mmol) langsam versetzt. Nach der vollendeten Zugabe wird die Lösung auf ca.  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und dann wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt, bevor man 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (2.27 g, 9.00 mmol) hinzugibt. Diese Reaktionslösung wird über 16 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum und reinigt das Rohprodukt durch eine Kurzwegdestillation ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $170^{\circ}\text{C}$ ). Das farblose Öl wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, wobei man Produkt **67** als farblose Kristalle erhält (1.45 g, 4.5 mmol, 50%).

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta=0.26$  (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.2 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.57 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>=7.2 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.01 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.14 (m, 2H, CH=CHCH=CH), 7.60 (s, 4H, BC-CH=CH-CSi) ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR (125MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta=0.0$  (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 17.4 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 38.8 (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 110.5 (s, CH=CHCH=CH), 120.4 (s, CH=CHCH=CH), 134.2, 134.4 (2s, BC-CH=CH-CSi), 138.7 (s, N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), 141.7 (s, BC-CH=CH-CSi) ppm.

<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-NMR (160MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta= 29.3$  ppm.

MS/EI (m/z): 322.2 [M<sup>+</sup>] (100%), 307.2 [M<sup>+</sup> -CH<sub>3</sub>] (21%), 233.1 [M<sup>+</sup> -Et, -4CH<sub>3</sub>] (25%).

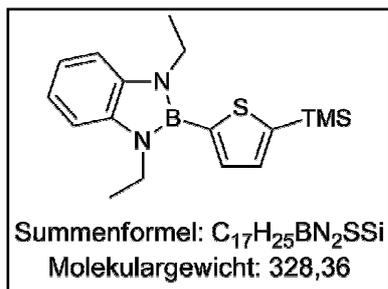
Elementaranalyse: C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>BN<sub>2</sub>Si (322.33)

Ber.: C: 70.80%, H: 8.44%, N: 8.69%

Gef.: C: 70.09%, H: 8.87%, N: 8.56%.

## Experimenteller Teil

### 4.8.2. 1,3-Diethyl-2-(5'-trimethylsilylthien-2'-yl)-1,3,2-benzodiazaborol (**68**)



Die Lösung von 2-Trimethylsilylthiophen (2.1 g, 13.4 mmol) in Diethylether (50 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Hexanlösung von *n*-Butyllithium (1.6 M, 8.4 ml, 13.4 mmol) versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird 2-Brom-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (3.38 g, 13.4 mmol) hinzugefügt und die Lösung über Nacht gerührt.

Danach wird das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird *via* Kurzwegdestillation ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $180^\circ\text{C}$ ) aufgereinigt. Das blassgelbe ölige Destillat erstarrt bei  $4^\circ\text{C}$  im Kühlschrank zu analysenreinem Produkt **68** (3.57 g, 10.9 mmol, 81%).

$^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.14 (t,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 6H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.73 (q,  $^3J_{H,H} = 7.0$  Hz, 4H,  $NCH_2CH_3$ ), 6.99 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH$ ), 7.13 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH$ ), 7.40 (d,  $^3J_{H,H} = 3.2$  Hz, 1H, SC-CH-CH-CB), 7.51 (d,  $^3J_{H,H} = 3.2$  Hz, 1H, SC-CH-CH-CB) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.00$  (s,  $Si(CH_3)_3$ ), 16.1 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 37.8 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 109.2 (s,  $CH=CHCH=CH$ ), 119.3 (s,  $CH=CHCH=CH$ ), 135.1 (s,  $N_2C_2$ ), 135.6, 137.5 (2s, BC-CH-CH-CS) 144.9 (s, BC-CH-CH-CSi) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 26.7$  ppm.

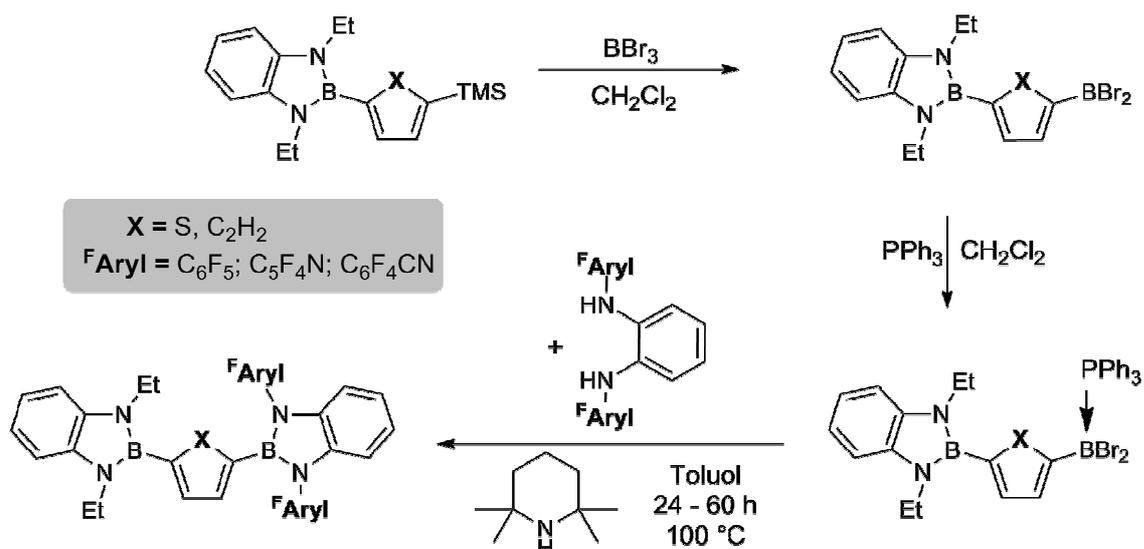
MS/EI (m/z): 328.2 [ $M^+$ ] (100 %), 313.1 [ $M^+ - CH_3$ ] (15%).

Elementaranalyse:  $C_{17}H_{25}BN_2SSi$  (328.36)

Ber.: C: 62.18%, H: 7.67%, N: 8.53%

Gef.: C: 61.86%, H: 7.71%, N: 8.47%.

4.9. Synthese der Bis(benzodiazaborolyl)arylen 69-73



Die Lösung von 2-(4'-Trimethylsilylaryl)-1,3-diethyl-1,3,2-benzodiazaborol (2.0 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wird bei 20°C mit Bortribromid (501 mg, 2.0 mmol) versetzt. Nach 1 h (Aryl = Thiophen) bzw. 16 h (Aryl = Phenyl) wird eine Lösung aus Triphenylphosphin (577 mg, 2.2 mmol) in Dichlormethan (10 ml) hinzugefügt und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Die so erhaltenen Addukte können ohne weitere Aufreinigung weiter verarbeitet werden.

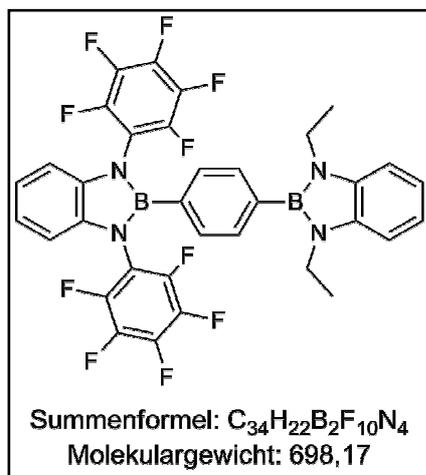
$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.3$  (bs, P-B-Phenyl),  $-5.9$  (bs, Thiophen) ppm.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (202MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.2$  (bs, Thiophen)  $-4.0$  (bs, Phenyl) ppm.

Das jeweilige Dibromboryl-arylen-benzodiazaborol-Phosphin wird in Toluol suspendiert, mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (565 mg, 4.0 mmol) und dem jeweiligen *o*-Phenylendiamin (1.8 mmol) **27-29** versetzt. Man erwärmt die so erhaltene Suspension auf 100°C. Nach einer Reaktionszeit von 16-60 h wird filtriert und das Lösungsmittel, so wie alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die weitere Aufarbeitung und Isolierung der Produkte erfolgt individuell und wird in der Folge beschrieben.

## Experimenteller Teil

### 4.9.1. Isolierung von 1-(1',3'-Bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborolyl)-4-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborolyl)-benzol (**69**)



Nach dem Entfernen von Triphenylphosphin durch Sublimation des Rohproduktes wird der zurückbleibende Feststoff in *n*-Hexan (50 ml) suspendiert und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert bei  $-20^{\circ}\text{C}$  nach wenigen Tagen Produkt **69** als farblose Kristalle aus (400 mg, 0.57 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.88$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.36 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.68 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{BN}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ), 6.90 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{BN}_2(\text{Et})_2$ ), 7.07 (m, 4H,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{BN}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $-\text{BN}_2(\text{Et})_2$ ), 7.47 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{BC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CB}$ ), 7.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{BC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CB}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.8$  (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 37.4 (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 109.2 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHBN}_2(\text{Et})_2$ ), 110.7 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{BN}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{N})_2$ ), 119.1 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHBN}_2(\text{Et})_2$ ), 122.3 (s,  $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{BN}_2(\text{C}_6\text{F}_4\text{N})_2$ ), 132.0 und 133.6 (2s,  $\text{BC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CB}$ ) 136.2 und 137.1 (2s,  $\text{N}_2\text{C}_2$ ), 137.9 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 254$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 140.6 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 255$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ), 144.2 (dm,  $^1J_{\text{C,F}} = 251$  Hz,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) ppm.

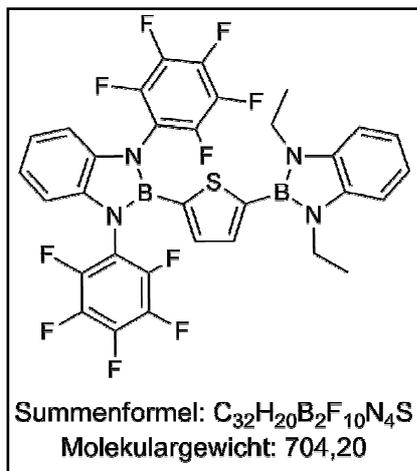
$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 29.3$  ppm.

$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -161.3$  (m, 4F, *m*-F), -154.2 (t,  $^1J_{\text{F,F}} = 22$  Hz, 2F, *p*-F), -146.1 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 698.2 [ $\text{M}^+$ ] (100%), 683.2 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ] (29%).

## Experimenteller Teil

### 4.9.2. Isolierung von 2-(1',3'-Bis(pentafluorphenyl)-1,3,2-benzodiazaborolyl)-5-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborolyl)-thiophen (**70**)



Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 90°C im Vakuum von Triphenylphosphin befreit. Anschließend wird der Rückstand aus *n*-Hexan (30 ml) umkristallisiert. Man erhält Produkt **70** als farblose Kristalle (580 mg, 0.82 mmol, 46%).

$^1H$  NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.01 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.2 Hz, 6H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.49 (q,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 4H,  $NCH_2CH_3$ ), 6.69 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_5)_2$ ), 6.89 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 7.07 (m, 4H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_5)_2$  und  $-BN_2(Et)_2$ ), 7.24 (s, 2H, Thio-H) ppm.

$^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 15.7 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 37.6 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 109.1 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 110.4 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_5)_2$ ), 119.3 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 122.1 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_5)_2$ ), 134.8, 137.0 (2s,  $BC-CH-CH-CS$ ), 136.0 und 136.2 (2s,  $N_2C_2$ ), 137.7 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 255 Hz,  $C_6F_5$ ), 140.9 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 256 Hz,  $C_6F_5$ ), 144.8 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 255 Hz,  $C_6F_5$ ) ppm.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 26.6 ppm.

$^{19}F$ - $\{^1H\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -161.1 (m, 4F, *m*-F), -154.1 (t,  $^1J_{F,F}$  = 22 Hz, 2F, *p*-F), -145.1 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 704.1 [ $M^+$ ] (100%), 689.1 [ $M^+$  - Me] (43%).

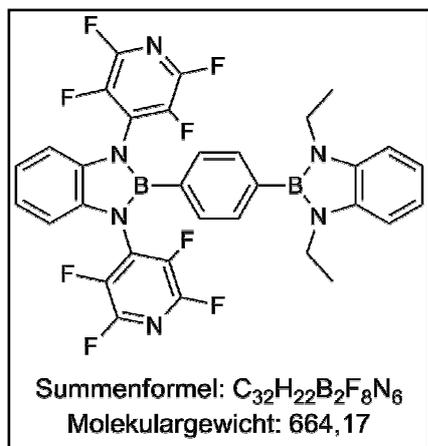
Elementaranalyse:  $C_{32}H_{20}B_2F_{10}N_4S$  (704.20)

Ber.: C: 54.58 %, H: 2.86 %, N: 7.96 %

Gef.: C: 54.32 %, H: 3.06 %, N: 7.75 %.

## Experimenteller Teil

### 4.9.3. Isolierung von 1-(1',3'-Bis(2'',3'',5'',6''-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborolyl)-4-(1''',3'''-diethyl-1''',3''',2'''-benzodiazaborolyl)-benzol (**71**)



Der Reaktionsrückstand wird in *n*-Hexan (40 ml) suspendiert und filtriert. In dem Filtrat sind neben Nebenprodukte und Triphenylphosphin, auch wechselnde Mengen an Produkt enthalten, so dass dieses versucht wird umzukristallisieren. Der Feststoff, der nach dem Waschen mit *n*-Hexan zurückbleibt, wird aus Dichlormethan/*n*-Hexan (4/40 ml) umkristallisiert. Man erhält Produkt **71** als farblose Kristalle (280 mg, 0.42 mmol, 23%). Die Kristallisation des Filtrates lieferte bislang kein reines

Produkt.

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.93(t,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 6H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.37 (q,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 4H,  $NCH_2CH_3$ ), 6.53 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 6.93 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 7.00 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 7.10 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 7.31 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 2H, BC-CH=CH-CB), 7.38 (d,  $^3J_{H,H}$  = 7.8 Hz, 2H, BC-CH=CH-CB) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (125MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 15.9 (s,  $NCH_2CH_3$ ), 37.4 (s,  $NCH_2CH_3$ ), 109.2 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 111.3 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 119.2 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 122.9 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 134.6, 137.1 (2s, BC-CH-CH-CB), 131.6 und 133.6 (2s,  $N_2C_2$ ), 138.8 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 262 Hz,  $C_5F_4N$ ), 144.0 (dm,  $^1J_{C,F}$  = 248 Hz,  $C_5F_4N$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (160MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 28.7 ppm.

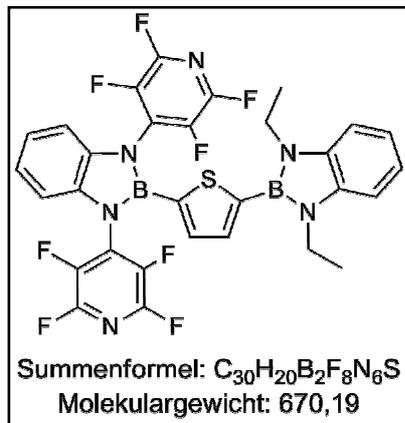
$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (470MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = -87.9 (m, 4F, *m*-F), -145.1 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 664.2 [ $M^+$ ] (100%), 649.2 [ $M^+$  -CH<sub>3</sub>] (35%), 620.2 [ $M^+$  -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>] (20%).

HRMS-EI ( $C_{32}H_{22}B_2F_8N_6$ ): Ber.: 664.19588; Gef.: 664.19727.

## Experimenteller Teil

### 4.9.4. Isolierung von 2-(1',3'-Bis(2',3',5',6'-tetrafluorpyridyl)-1,3,2-benzodiazaborolyl)-5-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborolyl)-thiophen (**72**)



Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan (40 ml) suspendiert und das Filtrat, in dem sich hauptsächlich Triphenylphosphin und Reste an Phenylendiamin befinden, wird verworfen. Der Rückstand wird in Pentafluorbutan (10 ml) suspendiert, filtriert und getrocknet. Man gewinnt so analysenreines Produkt **72** als gelben Feststoff (250 mg, 0.37 mmol, 21%).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 1.01 (t,  $^3J_{H,H}=7.1$  Hz, 6H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.46 (q,  $^3J_{H,H}=7.1$  Hz, 4H,  $NCH_2CH_3$ ), 6.49 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 6.88 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 6.98 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 7.10 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 7.14 (s, 2H, Thio-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 15.9 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 37.5 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 109.1 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 110.9 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 119.4 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 122.8 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_5F_4N)_2$ ), 134.6, 135.0 (2s,  $BC-CH-CH-CS$ ), 136.2 und 136.9 (2s,  $N_2C_2$ ), 138.9 (dm,  $^1J_{C,F}=265$  Hz,  $C_5F_4N$ ), 144.0 (dm,  $^1J_{C,F}=246$  Hz,  $C_5F_4N$ ) ppm.

$^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 26.2 ppm.

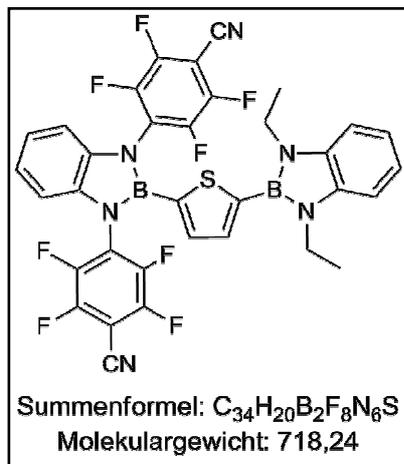
$^{19}\text{F}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -144.7 (m, 4F, *o*-F), -87.7 (m, 4F, *m*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 670.1 [ $M^+$ ] (100%), 655.1 [ $M^+ - Me$ ] (43%).

HRMS-EI ( $C_{30}H_{20}B_2F_8N_6S$ ): Ber.: 670.15230; Gef.: 670.15298.

## Experimenteller Teil

### 4.9.4. Isolierung von 2-(1',3'-Bis(2',3',5',6'-tetrafluor-4'-cyanophenyl)-1,3,2-benzodiazaborolyl)-5-(1'',3''-diethyl-1'',3'',2''-benzodiazaborolyl)-thiophen (**73**)



Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan (30 ml) suspendiert und filtriert. Dabei verbleibt das Produkt im Feststoff zurück und das Filtrat wird verworfen. Produkt **73** wird durch Waschen des Feststoffes mit Pentafluorbutans (10 ml) gereinigt (210 mg, 0.29 mmol, 16%). Nach Entfernen des Pentafluorbutan bleibt leicht verunreinigtes Produkt zurück, welches erneut kristallisiert werden muss.

$^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 0.99 (t,  $^3J_{H,H}=7.4$  Hz, 6H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.46 (q,  $^3J_{H,H}=7.4$  Hz, 4H,  $NCH_2CH_3$ ), 6.67 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_4CN)_2$ ), 6.88 (m, 2H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(Et)_2$ ), 7.07 (m, 4H,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_4CN)_2$  und  $-BN_2(Et)_2$ ), 7.19 (d,  $^3J_{H,H}=3.4$  Hz, 1H, Thio-H), 7.25(d,  $^3J_{H,H}=3.4$  Hz, 1H, Thio-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (75MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 15.8 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 37.5 (s,  $CH_3CH_2N$ ), 94.0 (s,  $C_5F_4CCN$ ), 106.6 (s,  $C_5F_4CCN$ ), 109.2 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 110.9 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_4CN)_2$ ), 119.5 (s,  $CH=CHCH=CHBN_2(Et)_2$ ), 122.8 (s,  $CH=CHCH=CH-BN_2(C_6F_4CN)_2$ ), 134.9 und 135.2 (2s,  $BC-CH-CH-CS$ ), 136.2 und 136.8 (2s,  $N_2C_2$ ), 143.8 (dm,  $^1J_{C,F}=260$  Hz,  $C_5F_4CN$ ), 147.2 (dm,  $^1J_{C,F}=262$  Hz,  $C_5F_4CN$ ) ppm.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (96MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = 26.4 ppm.

$^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (282MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$ = -141.7 (m, 4F, *m*-F), -131.5 (m, 4F, *o*-F) ppm.

MS/EI (m/z): 718.2 [ $M^+$ ] (100%), 703.1 [ $M^+ -CH_3$ ] (42%).

### E. Zusammenfassung und Ausblick

Seit der ersten Synthese von einem Benzodiazaborol im Jahr 1964 ist diese Stoffklasse intensiv auf ihre synthetischen, strukturellen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht worden. Im letzten Jahrzehnt sind bei diesen Studien die photophysikalischen Eigenschaften von Benzodiazaborolen in  $\pi$ -konjugierten Systemen in das Zentrum des Interesses gerückt. Dabei stellte sich, entgegen der Erwartungen, heraus, dass sich die bisher bekannten Benzodiazaborole in solchen Systemen als  $\pi$ -Elektronendonatoren verhalten. In dieser Funktion sind sie in der Folge als Bausteine in Donor-Akzeptor Verbindungen eingesetzt worden, um ihr Potential, u.a. in optoelektronischen Bauteilen, zu testen.

Trotz der Präsenz eines dreifach koordinierten Boratoms mit einem freien  $p_z$ -Orbital ist in den bisherigen Studien zu den Benzodiazaborolen kein Akzeptorverhalten beobachtet worden. Um die Umpolung zu erreichen, wurden in dieser Arbeit zwei Strategien verfolgt.

Zunächst wurde ein starker Elektronendonator mit einem ausgedehnten  $\pi$ -System der Benzodiazaboroleinheit gegenüber gestellt, um diese in die Rolle eines Akzeptors zu zwingen. Als potente Donoreinheit diente dabei das Carbazol, wobei dieses sowohl direkt mit der Benzodiazaborolylgruppe, als auch über ein verbrückendes  $\pi$ -System verbunden wurde. Um die Donorstärke der Carbazoleinheit und ihre Eignung für Donor-Akzeptor Systeme zu testen, wurden Carbazol-Dimesitylborane synthetisiert, in denen die Dimesitylboryl-Einheit als starker Akzeptor fungiert.

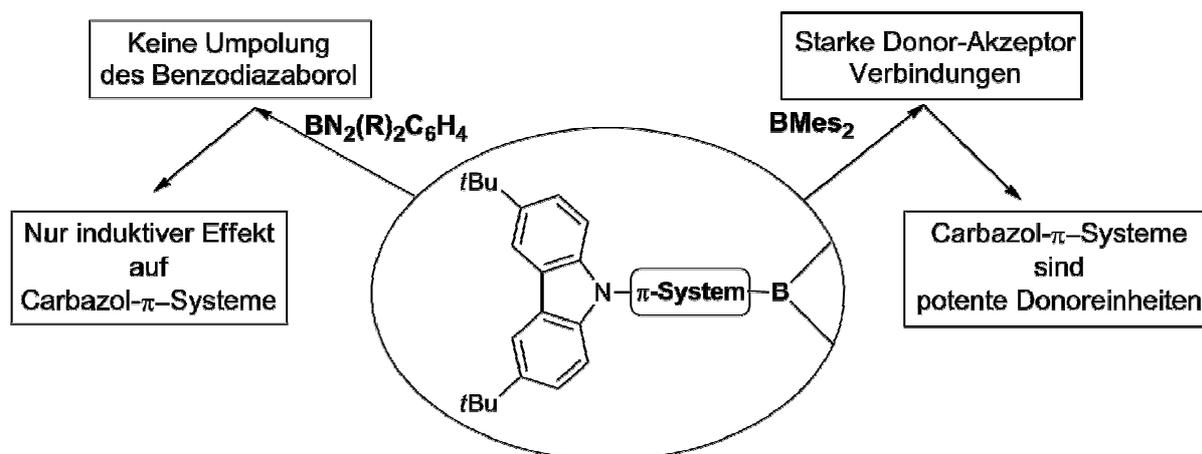
Die Synthese der borylierten Carbazolderivate **8-10** und **14-19** führte jeweils über die metallierten Vorstufen in hervorragenden Ausbeuten zu den gewünschten Produkten. Diese potentiellen Donor-Akzeptor Verbindungen wurden sowohl spektroskopisch als auch strukturell charakterisiert. In diesen Studien wurden zwischen den Benzodiazaborol- und der Dimesitylborylgruppe nur marginale Unterschiede festgestellt.

Um aber einen Hinweis auf eine Umpolung der Benzodiazaborolgruppe zu erhalten wurden umfangreiche photophysikalische Messungen durchgeführt.

Dabei stellte sich heraus, dass Carbazole generell sehr gute Donorbausteine sind. Die Carbazol-Dimesitylborylderivate **10**, **16** und **19** zeigen sehr hohe solvatochrome Verschiebungen von  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $4700\text{ cm}^{-1}$ , was gleichbedeutend mit einer extrem hohen Ladungstrennung im angeregten Zustand ist. Die DFT-Berechnungen bestätigen die Experimente und ergaben für Verbindung **19** ein Dipolmoment im angeregten Zustand von ca. 12.6D, während im Grundzustand ein Dipolmoment von nur 0.8D errechnet wurde.

Die photophysikalischen Daten der Carbazolyl-benzodiazaborole **8**, **9**, **14**, **15**, **17** und **18**

gaben demgegenüber keine Hinweise auf Charge-Transfer-Emissionen, was durch die Abwesenheit der Solvatochromie der Emissionsbanden erhärtet wurde. Demzufolge findet hier kein lichtinduzierter Ladungstransfer statt. Die beobachteten Emissionen werden von Carbazol internen  $\pi$ - $\pi$  Übergängen verursacht, wobei die Benzodiazaboroleinheit lediglich induktiv auf diese Systeme Einfluss nimmt. Diese induktiven Einflüsse äußern sich in einer leichten bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums und in höheren Quantenausbeuten. Auch in diesem Fall wurden die experimentellen Werte von den quantenmechanischen Berechnungen bestätigt.



**Abb. E1:** Ergebnisse aus den Charakterisierungen der Carbazolyborane **8-10** und **14-19**

Die zweite Strategie zur Umpolung der Benzodiazaborole beruht auf der Tatsache, dass die Stickstoffatome im BN-Heterocyclus den Elektronenmangel am Borzentrum weitestgehend absättigen. Durch stark elektronenziehende Substituenten wie z.B. Perfluorarylgruppen an den Stickstoffatomen sollte diesem Effekt entgegen gewirkt werden.

Zur Synthese von solchen neuartigen perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolen wurden zunächst die *N,N'*-Bis(perfluoraryl)-*o*-phenylendiamine **27-29** synthetisiert und charakterisiert. Über eine Cyclokondensation dieser Phenylendiamine mit Bortribromid wurden die Brombenzodiazaborole **30-32** in fast quantitativen Ausbeuten dargestellt. Aus spektroskopischer und struktureller Sicht unterscheiden sich diese Verbindungen **30-32** nur marginal von den bisher bekannten Benzodiazaborolen.

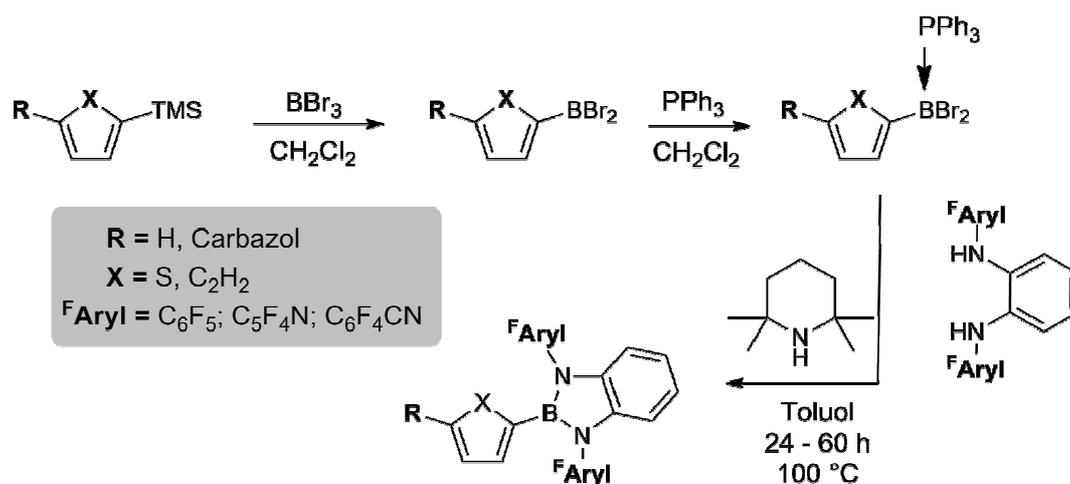
Bei der Charakterisierung zeigten **30-32** aber eine deutlich erhöhte Reaktivität gegenüber sauerstoffhaltigen Substanzen. Zum Beispiel gehen alle drei Brombenzodiazaborole mit Ethern Spaltungsreaktionen ein. Darüber hinaus bilden sich in Gegenwart von Hydroxidionen leicht die jeweiligen Bis(benzodiazaboroly)oxane **38-40**.

## Zusammenfassung und Ausblick

In der Folge wurden erfolglos Experimente zur Bestimmung der Lewisacidität der Benzodiazaborole durchgeführt.

Auch wenn die experimentelle Bestimmung der Lewisacidität bisher nicht möglich war, konnten mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen die Fluoridionen Affinitäten (FIA) von vier unterschiedlich substituierten Benzodiazaborolen berechnet werden. Diese Berechnungen zeigen eindeutig, dass die perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole gegenüber ihren nichtfluorierten Verbindungen eine deutlich gesteigerte Fluoridionen Affinität besitzen. Die tetrafluorpyridylsubstituierte Verbindung **45** (350.9 kJ/mol) hat laut diesen Rechnungen sogar eine höhere Fluoridionen Affinität als  $\text{BF}_3$  (324.7 kJ/mol), was gleichzeitig die deutlich gesteigerte Lewisacidität am Borzentrum durch die Einführung der elektronenziehenden Gruppen zeigt.

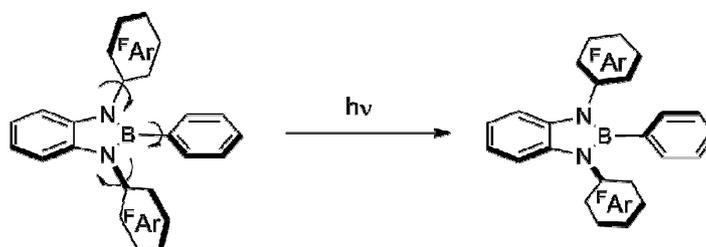
Auch konnten für diese perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole erste experimentelle Hinweise auf eine gesteigerte Lewisacidität des Borzentrums gewonnen werden. Gleichzeitig erforderte die Reaktivität der Brombenzodiazaborole **30-32** gegenüber etherischen Lösungsmitteln, dass Substitutionen am Boratom über metallierte Zwischenstufen nur in Alkanen durchzuführen waren. Darüber hinaus war eine Synthese über eine Dibromboryl-zwischenstufe auf Grund ihrer hohen Lewisacidität nicht ohne Nebenreaktionen möglich. Deshalb wurde in umfangreichen Experimenten ein neuartiger Syntheseweg entwickelt, bei welcher die Dibromborylspezies durch Überführen in ein Triphenylphosphinaddukt in ihrer Lewisacidität abgeschwächt wurde. Anschließend können diese Addukte mit den Phenylendiaminderivaten **27-29** zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden (Abbildung E2).



**Abb. E2:** Allgemeiner Syntheseweg zu den perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborol-derivate **46-51** und **61-64**

Dieser neue Reaktionspfad wurde in der Folge zur Synthese von 2-Aryl-1,3-bis(perfluoraryl)-1,3,2-benzodiazaborolen **46-51** und den carbazolbasierten Verbindungen **61-64** beschriftet. Zusätzlich konnten die *N*-Carbazolyl-benzodiazaborole **56-58** aus Lithiumcarbazolid **4** und den jeweiligen Brombenzodiazaborolen **30-32** in *n*-Hexan/Toluol Lösungsmittelgemischen gewonnen werden. Bei allen diesen benzodiazaborylsubstituierten Verbindungen zeigen die spektroskopischen und strukturellen Daten keine signifikanten Unterschiede zu den literaturbekannten Benzodiazaborolen.

Allerdings bedurften die photophysikalischen Daten der Verbindungen einer eingehenden Analyse. Im Fall der 2-Aryl-bis(perfluoraryl)-benzodiazaborole **46-51** wurden Emissionsmaxima beobachtet, die zu den jeweiligen Absorptionsmaxima stark bathochrom verschoben waren. Damit einher gehen sehr große Stokes Verschiebungen (bis zu  $17000\text{cm}^{-1}$ ) und niedrige Quantenausbeuten. Anhand dieser Daten wurde eine Konformationsänderung des angeregten Zustand postuliert. Dabei nehmen die Perfluorarylsubstituenten auf Grund ihres elektronenziehenden Charakters eine Orientierung zur Benzodiazaborolebene ein, die einen Charge Transfer Übergang vom BN-Heterocyclus auf die fluorierten Substituenten ermöglicht. Diese Umorientierung (Abbildung E3) ist der Grund für die hohen Stokes Verschiebungen. Gleichzeitig sinken die Quantenausbeuten, da die absorbierte Energie vermehrt in strahlungslosen Prozessen relaxiert.



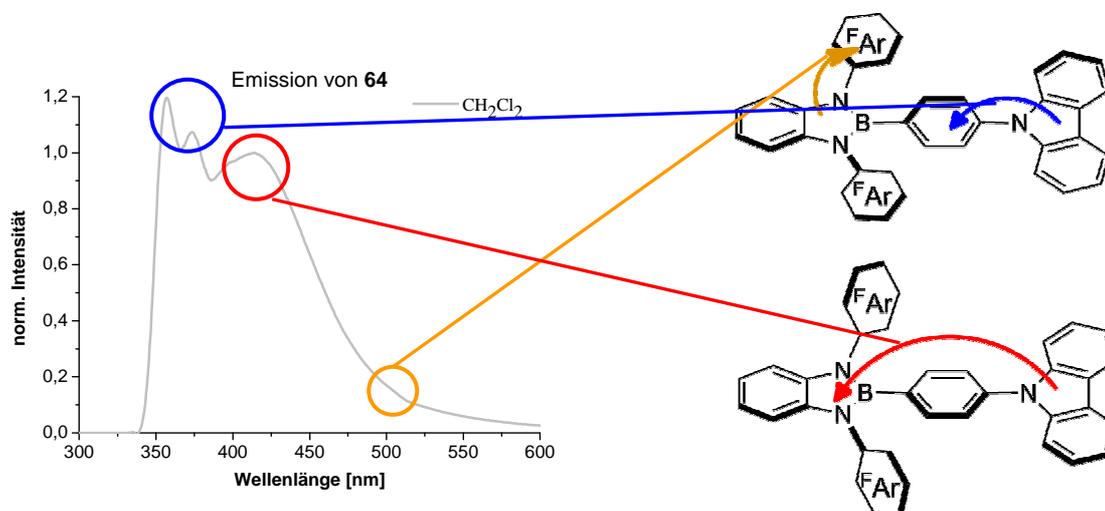
**Abb. E3:** Schematische Darstellung der Reorganisation nach der Anregung mit UV-Licht

Die direkt verknüpften Carbazolylbenzodiazaborole **56-58** zeigen ebenso, wie die Benzodiazaborole **8** und **9** im ersten Teil dieser Arbeit, lediglich die Emission der Carbazoleinheit. Dass es bei diesen Verbindungen zu keiner Kommunikation zwischen den funktionellen Gruppen kommt, wurde auf die sterische Abstoßung zwischen den Perfluorarylsubstituenten und dem Carbazolgrundgerüst zurückgeführt.

Durch die Einführung eines  $\pi$ -konjugierten Systemes (Phenylen/Thienyl) zwischen den beiden funktionellen Gruppen konnte diese Hypothese eindeutig belegt werden. So zeigen die Carbazolyl-arylbenzodiazaborole **61-64** alle eine deutliche Solvatochromie ihrer Emission, was gleichbedeutend mit einem Ladungstransfer bei der Anregung ist. Die resultierenden

solvatochromen Verschiebungen von  $1500$  bis  $3600\text{cm}^{-1}$  sind ein überzeugende Belege für die Ladungstrennung im angeregten Zustand. Somit wurde anhand der photophysikalischen Daten der Verbindungen **61-64** erstmalig gezeigt, dass die Benzodiazaboroleinheit durch die Einführung von Perfluorarylsubstituenten in eine Akzeptorgruppe umgepolt wurde.

Gleichzeitig wurde bei den tetrafluorpyridylsubstituierten Verbindungen **63** und **64** ein neues Phänomen beobachtet, nämlich dass in Lösungsmitteln mit hoher Orientierungspolarisation mehrere Emissionsmaxima gleichzeitig auftreten. Durch umfangreiche Studien wurde belegt, dass nach der Anregung unterschiedliche Rotationsisomere vorliegen, welche durch die Polarisation des Lösungsmittels unterschiedlich stark stabilisiert werden. Abbildung E4 zeigt schematisch, dass in Cyclohexan nach der Anregung die Moleküle aus der planaren Orientierung die Charge-Transfer-Emission eingehen (rot). Dem entgegen liegen in Dichlormethan zwei Rotationsisomere im angeregten Zustand vor, die dazu führen, dass neben der Charge-Transfer- die Carbazol-Emission (blau) beobachtet wird. Die weitere CT-Emission, die durch die Wechselwirkung zwischen dem BN-Heterocyclus und den Tetrafluorpyridylsubstituenten zustande kommt, ist im Gegensatz zu den anderen genannten Emissionen sehr intensitätsschwach, so dass lediglich eine lang auslaufende Emissionsbande in Dichlormethanlösung zu beobachten ist (gelb).



**Abb. E4:** Zuordnung der Emissionsbanden von **64**

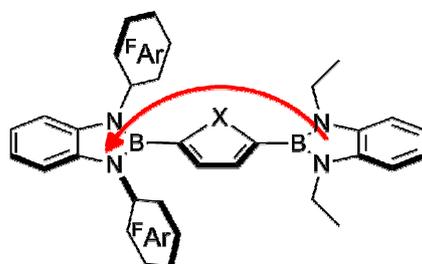
Nach dem die Akzeptoreigenschaften der perfluorarylsubstituierten Verbindungen nachgewiesen wurden, war das abschließende Ziel dieser Arbeit, Donor-Akzeptor Verbindungen zu synthetisieren, bei denen beide funktionellen Gruppen aus der Stoffklasse der Benzodiazaborole stammen. Der etablierte Syntheseweg konnte auch auf die Vorstufen **59** und **60** ohne erkennbare Nebenreaktionen angewendet werden, wodurch der synthetische

## Zusammenfassung und Ausblick

---

Zugang zu den Bis(benzodiazaboroly)-arylen **69-73** möglich ist. Die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen haben erneut nur marginale Unterschiede zu den literaturbekannten Bis(benzodiazaboroly)arylen, wie z.B. **20** oder **75**, aufgezeigt. Auch in diesem Fall lassen erst die photophysikalischen Experimenten neue Eigenschaften erkennen, so sind Verbindungen **69-72** auf Grund ihrer solvatochromen Verschiebungen beim Wechsel von Cyclohexan zu Dichlormethan von etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$ , in die Klasse der Donor-Akzeptor Verbindungen einzuordnen. Diese Verbindungen haben wiederum sehr hohe Stokes Verschiebungen von  $6000$  bis  $12600\text{ cm}^{-1}$ , welche bekannterweise auf Konformationsänderungen nach der Anregung zurückzuführen sind. Im Gegensatz zu den Carbazolyl-Verbindungen **63** und **64** wurde für die Bis(benzodiazaboroly)aryle **69-72** nachgewiesen, dass die Moleküle nach der Anregung eine planare Anordnung der funktionellen Gruppen zueinander einnehmen. Dadurch wird eine effektive elektronische Kommunikation zwischen den beiden Benzodiazaborolteilen erreicht. Gleichzeitig verfügen die pentafluorphenylsubstituierten Verbindungen **69** und **70** über enorm hohe Quantenausbeuten, was sie für optoelektronische Anwendungen sehr interessant macht (Abbildung E5).

### CT-Übergang



**69-72**

**Abb. E5:** Schematische Darstellung des lichtinduzierten Ladungstransfer in **69-72**

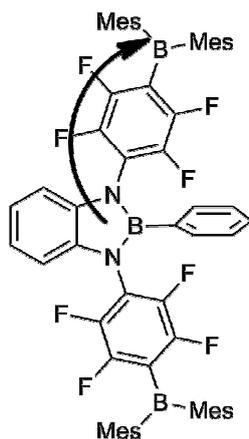
Anhand der photophysikalischen Daten von **69-72** wurde das enorme Potential der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaboroleinheit in ihrer Funktion als Akzeptor durch den Vergleich mit den photophysikalischen Ergebnissen von starken Akzeptorgruppen (Dimesitylboryl- oder Cyanogruppe) verdeutlicht. Bei diesem Vergleich zeigt sich, dass die perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolbausteine nur geringfügig schwächere Akzeptoren als die Dimesitylboryl bzw. die Cyanogruppe darstellen.

Dies macht die neuen Benzodiazaboroleinheiten für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der

Donor-Akzeptor Verbindungen zu wertvollen Bausteinen.

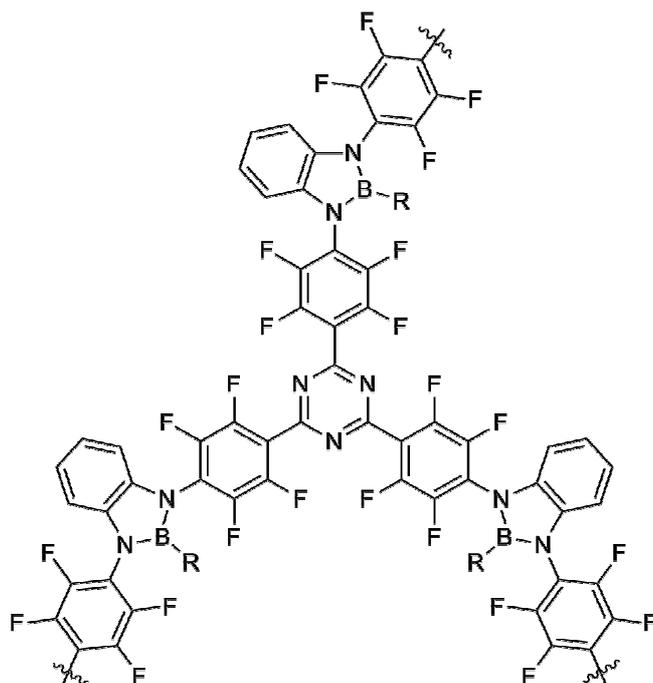
Die Kombination der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborole mit weiteren Donorgruppen, sowie die Variation der verbrückenden  $\pi$ -Systeme stellt ein großes Aufgabengebiet in der Zukunft dar. Diese Verbindungen müssten dann in der Folge auch auf eine potentielle optoelektronische Anwendung untersucht werden. Auf Grund der Perfluorarylsubstituenten sollten sich die Redox Eigenschaften und auch die Lebenszeiten in optoelektronischen Bauteilen verändert haben. Es wäre ebenfalls denkbar, dass die Verbindungen mit den Benzodiazaborolbausteinen auf Grund der hohen Ladungstrennung im angeregten Zustand auch für nicht lineare optische Bauteile geeignet sind.

Nachdem bei den 2-Arylbenzodiazaborolen **46-51** ein CT-Übergang aus dem BN-Heterocyclus auf die Perfluorarylgruppen beobachtet wurde, könnte ein Ziel der Folgearbeiten darin bestehen, diesen Übergang zu nutzen. Dazu sollte an den Perfluorarylsubstituenten in *para*-Position zum Stickstoffatom des BN-Cyclus funktionelle Gruppen eingefügt werden (Abbildung E6).



**Abb. E6:** Variation der perfluorarylsubstituierten Benzodiazaborolverbindungen

Ein großes Potential um in dieser Position der Perfluorarylsubstituenten zu nutzen, bieten die tetrafluorocyanophenylsubstituierten Benzodiazaborole **50** und **51**, die sich darüber hinaus als Bausteine zum Aufbau von Dendrimerstrukturen durch Cyclotrimerisierung bieten (Abbildung E7).



**Abb. E7:** Die Cyclotrimerisierung von **50** oder **51** zu Dendrimeren

Abschließend bleibt festzuhalten, dass durch die Umpolung der Benzodiazaborole in eine potente Akzeptorgruppe ein vollkommen neues Feld für die Zukunft eröffnet wurde, bei dem die ohnehin schon aussergewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften der Benzodiazaborole um eine überraschend neue Facette erweitert wurden.

---

## F. Literatur

- [1] D. Nelson, M. Cox, *Lehninger Biochemie, Vol. 4*, Springer, New York, **2009**.
- [2] a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474-1476; b) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868-5923.
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- [4] a) J. J. Wolff, R. Wortmann, in *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 32 (Ed.: D. Bethell), Academic Press, **1999**, pp. 121-217; b) T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167-187.
- [5] a) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**; b) P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 3. Aufl.*, VCH, Weinheim, **2001**.
- [6] a) S.-i. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2303-2317; b) M.-S. Yuan, Z.-Q. Liu, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7915-7922; c) Z.-q. Liu, Q. Fang, D. Wang, G. Xue, W.-t. Yu, Z.-s. Shao, M.-h. Jiang, *Chem. Commun.* **2002**, 2900-2901.
- [7] a) R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2358-2370; b) A. Kapturkiewicz, J. Herbich, J. Karpiuk, J. Nowacki, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2332-2344.
- [8] B. Imperiali, K. W. Rickert, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1995**, 92, 97-101.
- [9] Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7805-7816.
- [10] a) H. Zhong, H. Lai, Q. Fang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 115, 2423-2427; b) S. Ren, D. Zeng, H. Zhong, Y. Wang, S. Qian, Q. Fang, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 10374-10383.
- [11] U. Giovanella, C. Botta, M. Gurioli, A. Papagni, R. Tubino, S. Maiorana, P. Del Buttero, D. Alderighi, J. Kudrna, *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 6511-6515.
- [12] J. F. Tannaci, M. Noji, J. L. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7895-7900.
- [13] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664-2668.
- [14] a) N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295-2300; b) T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 283-285.
- [15] A. W. S. Yamaguchi, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 1413-1424.
- [16] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4129-4132.
- [17] a) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11372-11375; b) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3958-3984.
- [18] W. L. Jia, X. D. Feng, D. R. Bai, Z. H. Lu, S. Wang, G. Vamvounis, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 164-170.
- [19] D. G. Gilheany, R. H. Hartley. (ed.), *The Chemistry of Organophosphorus Compounds: Primary, Secondary and Tertiary Phosphines, Polyphosphines and Heterocyclic Organophosphorus(III) Compounds*, Vol. 1, Wiley, Chichester, **1990**.
- [20] Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, C. Lap-Tak, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 27-37.
- [21] M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2007**, 1133-1135.
- [22] K. C. Ching, M. Lequan, R.-M. Lequan, A. Grisard, D. Markovitsi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 2225-2228.
- [23] C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 710-712.
- [24] L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 2823-2831.
- [25] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, C1-C2.
-

## Literatur

---

- [26] L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 519-520.
- [27] L. Weber, E. Dobbert, R. Boese, M. T. Kirchner, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1145-1152.
- [28] a) L. Weber, E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 491-497; b) L. Weber, H. B. Wartig, H. G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2663-2668; c) L. Weber, E. Dobbert, A. Rausch, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Naturforsch. Teil B* **1999**, *54b*, 363-371; d) L. W. E. Dobbert, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705-710; e) L. Weber, I. Domke, C. Schmidt, T. Braun, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 2127-2132.
- [29] D. Tian, J. Jiang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14666-14669.
- [30] J. Goubeau, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *675*, 1-9.
- [31] a) L.J.Schupp, C. A. Brown, *Abstract of Papers, 128th National Meeting of the American Chemical Society, Minneapolis* **1955**, 48-R; b) V. P. K. M. D. S. Dewar, R. Pettit, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1958**, 3076-3079.
- [32] J. G. D. Ulmschneider, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2733-2738.
- [33] H. Beyer, K. Niedenzu, J. W. Dawson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4701-4702.
- [34] a) G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, V. Stepanenko, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4156-4161; b) S. Maruyama, Y. Kawanishi, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2245-2249.
- [35] J. Schulze, Dissertation, **1980**.
- [36] a) T. Habereeder, H. Nöth, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 525-538; b) L. Weber, H. B. Wartig, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 5248-5250.
- [37] L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777-3784.
- [38] a) 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**, *2010*, 5416-5425; b) L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3091-3101; c) L. Weber, D. Eickhoff, T. B. Marder, M. A. Fox, P. J. Low, A. D. Dwyer, D. J. Tozer, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1369-1382; d) L. Weber, H. Kuhtz, L. Böhling, A. Brockhinke, A. Chrostowska, A. Dargelos, A. Maziere, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10440-10452; e) L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Böhling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. A. Harder, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8347-8357; f) S. Schwedler, D. Eickhoff, R. Brockhinke, D. Cherian, L. Weber, A. Brockhinke, *PCCP* **2011**, *13*, 9301-9310.
- [39] D. Eickhoff, Dissertation, Universität Bielefeld, **2012**.
- [40] H. Kuhtz, Dissertation, Universität Bielefeld, **2012**.
- [41] M. Scholz, E. Hey-Hawkins, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7035-7062.
- [42] J. Kahlert, Dissertation, Universität Bielefeld, **2012**.
- [43] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, *13*, 2718-2727.
- [44] M. Herm, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2003**.
- [45] A. L. Raza, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2009**.
- [46] N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 133-138.
- [47] T. Makino, R. Yamasaki, S. Saito, *Synthesis* **2008**, *2008*, 859-864.
- [48] a) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1-31; b) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 39-77.
- [49] D. X. Cao, Z. Q. Liu, Q. Fang, G. B. Xu, G. Xue, G. Q. Liu, W. T. Yu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2201-2206.
-

## Literatur

---

- [50] V. Werner, Dissertation, Universität Bielefeld, **2009**.
- [51] L. Weber, D. Eickhoff, V. Werner, L. Bohling, S. Schwedler, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4434-4446.
- [52] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201-9203.
- [53] L. Weber, D. Eickhoff, J. Kahlert, L. Bohling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, M. A. Fox, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10328-10346.
- [54] D. A. Sorokin, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2006**.
- [55] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [56] E. Dobbert, Universität Bielefeld, **1999**.
- [57] H. E. Parge, L. J. Cardin, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. Synop.* **1983**, 93.
- [58] a) S. A. Solomon, A. Del Grosso, E. R. Clark, V. Bagutski, J. J. W. McDouall, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1908-1916; b) Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069-16079.
- [59] a) I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017-5030; b) T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. Du, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5614-5631; c) M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 490-505; d) I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803-3805; e) M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1821-1830; f) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490-502.
- [60] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [61] K. A. Hanke, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2009**.
- [62] T. Taniguchi, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 620-624.
- [63] Autorenkollektiv, *Organikum, Vol. 21. Aufl.*, VCH, Weinheim, **2001**.
- [64] a) H. F. W. J.C. Mello, R.H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230-232; b) S. Schwedler, Dissertation, Universität Bielefeld, **2009**.
- [65] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, J. R. C. M. A. Robb, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H., M. C. Nakatsuji, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L., M. H. Sonnenberg, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, O. K. Y. Honda, H. Nakai, T. Vreven, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M., J. J. H. Bearpark, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Norm, K., A. R.aghavachari, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M., M. K. Millam, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, O. Y. R. E. Stratmann, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L., K. M. Martin, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S., A. D. D. Dapprich, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [66] A. Peter, K. Smith, H.C. Brown, *Borane Reagents* Academic Press London, **1988**, 428.
- [67] I. V. Ekhato, C. C. Huang, *J. Label Compd. Radiopharm* **1993**, *34*, 213-220.
- [68] D. H. Bremner, S.R. Mitchell, *Ultrasonics Sonochemistry* **1999**, *6*, 171-173.

---

## G. Anhang

### Übersicht Röntgenstrukturen:

<b>Verbindungsnummer:</b>	<b>Dateibezeichnung</b>	<b>CCDC-Nummer</b>
<b>8</b>	-----	780597
<b>10</b>	-----	811962
<b>16</b>	-----	811963
<b>30</b>	Hala08	-----
<b>33</b>	Hala16	-----
<b>38</b>	Hala07	-----
<b>39</b>	Hala09	-----
<b>47</b>	Hala10	-----
<b>56</b>	Hala06	-----
<b>62</b>	Hala19	-----
<b>69</b>	Hala17	-----
<b>70</b>	Hala13	-----
<b>71</b>	Hala12	-----

Table 1. Crystal data and structure refinement for hala08.

Identification code	hala08
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C18 H4 B Br F10 N2
Formula weight	528.95
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 11.0370(13) Å    alpha = 90 deg. b = 10.9871(13) Å    beta = 104.7853(15) deg. c = 15.5060(13) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1818.07(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.932 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.370 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1024
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.16 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.20 to 30.00 deg.
Index ranges	-15<h<=15, -15<k<=15, -21<l<=21
Reflections collected / unique	31782 / 5297 [R(int) = 0.052]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7030 and 0.5367
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5297 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0717 [4307]
R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0770
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.338 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for hala08. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5215(1)	3988(1)	7903(1)	25(1)
F(1)	2583(1)	479(1)	8083(1)	24(1)
F(2)	894(1)	875(1)	9042(1)	32(1)
F(3)	-275(1)	3078(1)	8955(1)	31(1)
F(4)	287(1)	4876(1)	7927(1)	30(1)
F(5)	1966(1)	4485(1)	6960(1)	27(1)
F(6)	4379(1)	3744(1)	4651(1)	31(1)
F(7)	6277(2)	4348(1)	3939(1)	47(1)
F(8)	8679(1)	3788(1)	4821(1)	45(1)
F(9)	9143(1)	2598(1)	6404(1)	44(1)
F(10)	7244(1)	1990(1)	7123(1)	32(1)
N(1)	3194(1)	2280(1)	6985(1)	17(1)
N(2)	4737(1)	2494(1)	6245(1)	17(1)
B(1)	4367(2)	2887(2)	7012(1)	19(1)
C(1)	2901(2)	1519(2)	6223(1)	16(1)
C(2)	3839(2)	1654(2)	5770(1)	16(1)
C(3)	3809(2)	1008(2)	5001(1)	18(1)
C(4)	2820(2)	201(2)	4700(1)	21(1)
C(5)	1863(2)	61(2)	5150(1)	22(1)
C(6)	1862(2)	750(2)	5819(1)	26(1)
C(7)	2336(2)	2439(2)	7509(1)	17(1)
C(8)	2037(2)	1570(2)	8044(1)	18(1)
C(9)	1164(2)	1766(2)	8553(1)	22(1)
C(10)	574(2)	2879(2)	8491(1)	20(1)
C(11)	861(2)	3796(2)	7966(1)	20(1)
C(12)	1728(2)	3591(2)	7480(1)	19(1)
C(13)	5758(2)	2859(2)	5910(1)	18(1)
C(14)	5557(2)	3457(2)	5095(1)	22(1)
C(15)	6523(2)	3767(2)	4726(1)	30(1)
C(16)	7734(2)	3490(2)	5170(1)	30(1)
C(17)	7965(2)	2902(2)	5963(1)	28(1)
C(18)	6989(2)	2592(2)	6348(1)	22(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hals08.

B(1)-B(1)	1.9017(19)	F(3)-C(10)-C(11)	119.69(16)
F(1)-C(8)	1.336(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.79(16)
F(2)-C(9)	1.3385(19)	F(4)-C(11)-C(12)	120.35(15)
F(3)-C(10)	1.3358(19)	F(4)-C(11)-C(10)	119.72(16)
F(4)-C(11)	1.339(2)	C(12)-C(11)-C(10)	119.93(16)
F(5)-C(12)	1.3375(19)	F(5)-C(12)-C(11)	118.65(16)
F(6)-C(14)	1.344(2)	F(9)-C(12)-C(7)	119.90(15)
F(7)-C(15)	1.334(2)	C(11)-C(12)-C(7)	121.44(15)
F(8)-C(16)	1.334(2)	C(18)-C(13)-C(14)	117.06(16)
F(9)-C(17)	1.340(2)	C(18)-C(13)-N(2)	122.19(15)
F(10)-C(18)	1.338(2)	C(14)-C(13)-N(2)	120.68(16)
N(1)-C(7)	1.413(2)	F(6)-C(14)-C(15)	118.65(17)
N(1)-C(1)	1.417(2)	F(6)-C(14)-C(13)	119.09(16)
N(1)-B(1)	1.428(2)	C(15)-C(14)-C(13)	122.26(18)
N(2)-C(2)	1.416(2)	F(7)-C(15)-C(16)	120.47(18)
N(2)-C(13)	1.414(2)	F(7)-C(15)-C(14)	119.8(2)
N(2)-B(1)	1.431(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.68(18)
C(1)-C(2)	1.399(2)	F(8)-C(16)-C(15)	120.3(2)
C(1)-C(16)	1.385(2)	F(8)-C(16)-C(17)	120.2(2)
C(2)-C(3)	1.380(2)	C(15)-C(16)-C(17)	119.46(17)
C(3)-C(4)	1.392(2)	F(9)-C(17)-C(16)	119.52(18)
C(3)-C(1)	1.395(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.00(19)
C(4)-C(5)	1.396(2)	F(10)-C(18)-C(17)	120.44(18)
C(5)-C(6)	1.389(2)	F(10)-C(18)-C(13)	118.84(17)
C(7)-C(8)	1.391(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.03(16)
C(8)-C(9)	1.385(2)		121.10(17)
C(9)-C(10)	1.379(3)		
C(10)-C(11)	1.382(2)		
C(11)-C(12)	1.380(2)		
C(13)-C(18)	1.386(2)		
C(13)-C(14)	1.390(2)		
C(14)-C(15)	1.376(3)		
C(15)-C(16)	1.372(3)		
C(16)-C(17)	1.381(3)		
C(17)-C(18)	1.382(3)		
C(7)-N(1)-C(1)	121.86(14)		
C(7)-N(1)-B(1)	129.33(14)		
C(1)-N(1)-B(1)	108.14(13)		
C(2)-N(2)-C(13)	120.72(13)		
C(2)-N(2)-B(1)	108.05(14)		
C(13)-N(2)-B(1)	131.11(14)		
N(1)-B(1)-N(2)	106.87(14)		
N(2)-B(1)-Bx(1)	126.76(13)		
C(6)-C(1)-C(2)	121.34(15)		
C(6)-C(1)-N(1)	130.19(15)		
C(2)-C(1)-N(1)	108.46(14)		
C(3)-C(2)-C(1)	121.43(16)		
C(3)-C(2)-N(2)	130.08(15)		
C(1)-C(2)-N(2)	108.47(13)		
C(2)-C(3)-C(4)	117.44(16)		
C(3)-C(4)-C(5)	121.40(15)		
C(4)-C(5)-C(6)	121.02(16)		
C(1)-C(6)-C(5)	117.37(16)		
C(12)-C(7)-C(8)	117.74(15)		
C(12)-C(7)-N(1)	120.43(15)		
C(8)-C(7)-N(1)	121.80(15)		
F(1)-C(8)-C(9)	118.90(15)		
F(1)-C(8)-C(7)	119.89(15)		
F(2)-C(9)-C(10)	121.21(16)		
F(2)-C(9)-C(8)	120.15(16)		
F(2)-C(9)-C(7)	119.95(16)		
F(3)-C(10)-C(9)	119.90(16)		
F(3)-C(10)-C(11)	120.53(16)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hals08. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \text{ h}^2 \text{ a}^*2 \text{ U11} + \dots + 2 \text{ h k a}^* \text{ b}^* \text{ U12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br (1)	29(1)	29(1)	20(1)	-10(1)	11(1)	-13(1)
F(1)	31(1)	18(1)	28(1)	3(1)	15(1)	5(1)
F(2)	44(1)	26(1)	38(1)	11(1)	28(1)	2(1)
F(3)	34(1)	31(1)	38(1)	1(1)	27(1)	3(1)
F(4)	35(1)	22(1)	30(1)	5(1)	19(1)	11(1)
F(5)	37(1)	20(1)	30(1)	8(1)	18(1)	1(1)
F(6)	30(1)	35(1)	28(1)	12(1)	8(1)	7(1)
F(7)	67(1)	46(1)	39(1)	16(1)	34(1)	-2(1)
F(8)	45(1)	41(1)	66(1)	-19(1)	44(1)	-18(1)
F(9)	16(1)	58(1)	57(1)	-17(1)	7(1)	-4(1)
F(10)	29(1)	39(1)	24(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	19(1)	19(1)	15(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
N(2)	18(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	7(1)	-4(1)
B(1)	24(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(1)	20(1)	15(1)	15(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(2)	18(1)	14(1)	16(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(3)	20(1)	18(1)	17(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C(4)	27(1)	18(1)	16(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
C(5)	23(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(6)	18(1)	22(1)	19(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
C(7)	18(1)	19(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(8)	22(1)	16(1)	18(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(9)	27(1)	21(1)	21(1)	3(1)	12(1)	-3(1)
C(10)	22(1)	25(1)	24(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(11)	21(1)	18(1)	22(1)	1(1)	7(1)	4(1)
C(12)	22(1)	18(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(13)	19(1)	16(1)	20(1)	-3(1)	9(1)	-3(1)
C(14)	26(1)	19(1)	24(1)	1(1)	11(1)	1(1)
C(15)	44(1)	24(1)	30(1)	1(1)	23(1)	-5(1)
C(16)	31(1)	24(1)	43(1)	-13(1)	27(1)	-11(1)
C(17)	18(1)	27(1)	40(1)	-15(1)	9(1)	-6(1)
C(18)	23(1)	21(1)	23(1)	-6(1)	8(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hals08.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	4439	1111	4689	22
H(4)	2782	-265	4178	25
H(5)	1220	-499	4929	26
H(6)	1263	647	6222	23

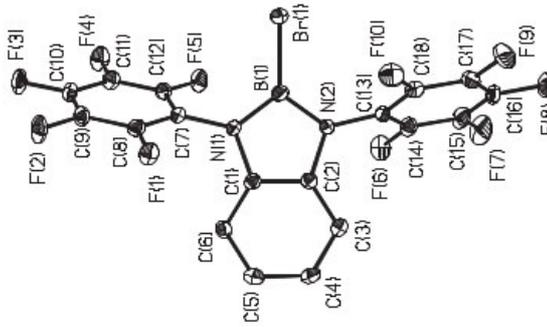


Table 1. Crystal data and structure refinement for halal6.

Identification code	halal6
Measurement device	Nomius KappaCCD
Empirical formula	C20 H4 B Br F8 N4
Formula weight	542.99
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P n m a
Unit cell dimensions	a = 6.29700(10) Å    alpha = 90 deg. b = 25.4060(7) Å    beta = 90 deg. c = 12.0532(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1928.29(8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.870 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.226 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1056
Crystal size, colour and habit	0.16 x 0.15 x 0.04 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.65 to 27.47 deg.
Index ranges	-8<h<=8, -32<k<=32, -15<l<=15
Reflections collected / unique	22955 / 2254 [R(int) = 0.067]
Completeness to theta = 27.47	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9162 and 0.7172
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2254 / 0 / 157
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0713 [1777]
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0773
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.430 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for halal6. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br (1)	1170 (1)	2500	1447 (1)	23 (1)
F (1)	4058 (2)	1397 (1)	-1634 (1)	24 (1)
F (2)	2914 (2)	392 (1)	-1411 (1)	27 (1)
F (3)	3067 (2)	569 (1)	2476 (1)	30 (1)
F (4)	4387 (2)	1558 (1)	2265 (1)	28 (1)
N (1)	4818 (3)	2048 (1)	205 (2)	18 (1)
N (2)	1749 (3)	-511 (1)	719 (2)	31 (1)
B (1)	3703 (6)	2500	602 (3)	19 (1)
C (1)	6588 (4)	2223 (1)	-430 (2)	13 (1)
C (2)	8175 (4)	1942 (1)	-946 (2)	20 (1)
C (3)	9760 (4)	2226 (1)	-1484 (2)	20 (1)
C (4)	4220 (3)	1514 (1)	311 (2)	18 (1)
C (5)	3834 (3)	1199 (1)	-614 (2)	18 (1)
C (6)	3213 (4)	681 (1)	-506 (2)	20 (1)
C (7)	2919 (3)	461 (1)	533 (2)	20 (1)
C (8)	3307 (4)	770 (1)	1456 (2)	22 (1)
C (9)	3968 (4)	1285 (1)	1343 (2)	20 (1)
C (10)	2256 (4)	-81 (1)	648 (2)	23 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for halal6.

Br (1)-B (1)	1.892 (4)
F (1)-C (5)	1.335 (3)
F (2)-C (6)	1.330 (3)
F (3)-C (8)	1.339 (3)
F (4)-C (9)	1.336 (3)
N (1)-C (4)	1.416 (3)
N (1)-C (1)	1.423 (3)
N (1)-B (1)	1.428 (3)
N (2)-C (10)	1.443 (3)
B (1)-N (1)#1	1.428 (3)
C (1)-C (2)	1.377 (3)
C (1)-C (1)#1	1.406 (4)
C (2)-C (3)	1.391 (3)
C (3)-C (3)#1	1.394 (4)
C (4)-C (9)	1.381 (3)
C (4)-C (5)	1.393 (3)
C (5)-C (6)	1.380 (3)
C (6)-C (7)	1.384 (3)
C (7)-C (8)	1.384 (3)
C (7)-C (10)	1.444 (3)
C (8)-C (9)	1.380 (3)
C (4)-N (1)-C (1)	123.82 (18)
C (4)-N (1)-B (1)	127.6 (2)
C (1)-N (1)-B (1)	108.32 (19)
N (1)#1-B (1)-N (1)	106.9 (3)

N(1)#1-B(1)-Br(1)	126.51(14)
N(1)-B(1)-Br(1)	126.51(14)
C(2)-C(1)-C(1)#1	121.25(13)
C(2)-C(1)-N(1)	130.5(2)
C(1)#1-C(1)-N(1)	108.20(12)
C(1)-C(2)-C(3)	117.5(2)
C(2)-C(3)-C(3)#1	121.19(13)
C(9)-C(4)-C(5)	117.4(2)
C(9)-C(4)-N(1)	121.0(2)
C(5)-C(4)-N(1)	121.6(2)
F(1)-C(5)-C(6)	118.4(2)
F(1)-C(5)-C(4)	120.19(19)
C(6)-C(5)-C(4)	121.4(2)
F(2)-C(6)-C(5)	119.4(2)
F(2)-C(6)-C(7)	120.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.6(2)
C(8)-C(7)-C(6)	118.3(2)
C(8)-C(7)-C(10)	121.0(2)
C(6)-C(7)-C(10)	120.7(2)
F(3)-C(8)-C(9)	119.1(2)
F(3)-C(8)-C(7)	120.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(2)
F(4)-C(9)-C(8)	117.9(2)
F(4)-C(9)-C(4)	120.57(19)
C(8)-C(9)-C(4)	121.5(2)
N(2)-C(10)-C(7)	178.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x, -y+1/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for balaf6. 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)	25(1)	20(1)	24(1)	0	6(1)	0
F(1)	31(1)	20(1)	20(1)	1(1)	1(1)	0(1)
F(2)	32(1)	22(1)	29(1)	-9(1)	0(1)	-4(1)
F(3)	40(1)	22(1)	27(1)	8(1)	0(1)	-4(1)
F(4)	43(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	-4(1)	-5(1)
N(1)	22(1)	11(1)	22(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(2)	26(1)	18(1)	49(2)	2(1)	0(1)	0(1)
B(1)	22(2)	14(2)	21(2)	0	-1(2)	0
C(1)	19(1)	19(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(2)	22(1)	14(1)	23(1)	-2(1)	-3(1)	3(1)
C(3)	18(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)
C(4)	18(1)	14(1)	24(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(5)	17(1)	17(1)	21(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(6)	20(1)	15(1)	27(1)	-7(1)	-2(1)	1(1)
C(7)	16(1)	15(1)	30(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(8)	22(1)	19(1)	24(1)	7(1)	1(1)	0(1)
C(9)	23(1)	16(1)	21(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(10)	18(1)	20(1)	32(1)	0(1)	0(1)	2(1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for hals07.

Identification code	hals07
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C36 H8 B2 F20 N4 O
Formula weight	914.08
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.8280(2) Å alpha = 90 deg. b = 15.0039(3) Å beta = 91.3870(11) deg. c = 21.1924(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	3441.96(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.764 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.183 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1800
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.16 x 0.10 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.98 to 27.47 deg.
Index ranges	-14<h<=14, -19<k<=19, -27<l<=27
Reflections collected / unique	15374 / 7864 [R(int) = 0.0233]
Completeness to theta = 27.47	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9819 and 0.9574
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7864 / 0 / 568
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I>2-sigma(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0991 [5921]
R indices (all data)	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1095
Largest diff. peak and hole	0.579 and -0.341 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for hals07. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	1004(1)	5229(1)	372(1)	41(1)
F(2)	-856(1)	6421(1)	476(1)	53(1)
F(3)	-979(1)	7452(1)	1520(1)	61(1)
F(4)	723(1)	7258(1)	2481(1)	58(1)
F(5)	2542(1)	6021(1)	2387(1)	42(1)
F(6)	5027(1)	1852(1)	2399(1)	31(1)
F(7)	6649(1)	2868(1)	3068(1)	40(1)
F(8)	5895(1)	4413(1)	3605(1)	52(1)
F(9)	3503(1)	4948(1)	3451(1)	51(1)
F(10)	1882(1)	3954(1)	2774(1)	36(1)
F(11)	6279(1)	3149(1)	1594(1)	30(1)
F(12)	7258(1)	1601(1)	1208(1)	36(1)
F(13)	6103(1)	632(1)	280(1)	44(1)
F(14)	3880(1)	1192(1)	-212(1)	41(1)
F(15)	2851(1)	2699(1)	208(1)	29(1)
F(16)	-864(1)	3087(1)	1165(1)	42(1)
F(17)	-2167(1)	2996(1)	66(1)	61(1)
F(18)	-1591(1)	1756(1)	-814(1)	72(1)
F(19)	367(2)	635(1)	-597(1)	65(1)
F(20)	1673(1)	731(1)	497(1)	42(1)
O(1)	1878(1)	3501(1)	1383(1)	26(1)
N(1)	2810(1)	5010(1)	1291(1)	24(1)
N(2)	4069(1)	3823(1)	1066(1)	23(1)
N(3)	2565(1)	2370(1)	2192(1)	24(1)
N(4)	1127(1)	1947(1)	1435(1)	25(1)
B(1)	2845(2)	4056(1)	1260(1)	23(1)
B(2)	1864(2)	2681(1)	1651(1)	25(1)
C(1)	3963(2)	5340(1)	1095(1)	23(1)
C(2)	4730(2)	4622(1)	955(1)	23(1)
C(3)	5892(2)	4757(1)	718(1)	26(1)
C(4)	6287(2)	6346(1)	638(1)	27(1)
C(5)	5533(2)	6346(1)	791(1)	27(1)
C(6)	4346(2)	6211(1)	1016(1)	25(1)
C(7)	1802(2)	5593(1)	1382(1)	24(1)
C(8)	915(2)	5703(1)	904(1)	29(1)
C(9)	-27(2)	6312(1)	954(1)	37(1)
C(10)	-94(2)	6832(1)	1483(1)	41(1)
C(11)	1769(2)	6737(1)	1968(1)	40(1)
C(12)	1708(2)	6112(1)	1918(1)	30(1)
C(13)	4545(2)	2980(1)	906(1)	24(1)
C(14)	5665(2)	2666(1)	1154(1)	26(1)
C(15)	6177(2)	1874(1)	958(1)	29(1)
C(16)	5579(2)	1373(1)	496(1)	32(1)
C(17)	4456(2)	1653(1)	251(1)	31(1)
C(18)	3943(2)	2441(1)	461(1)	26(1)
C(19)	2225(2)	1469(1)	2307(1)	26(1)
C(20)	1338(2)	1217(1)	1849(1)	27(1)
C(21)	785(2)	391(1)	1867(1)	33(1)
C(22)	1150(2)	-195(1)	2367(1)	37(1)
C(23)	2043(2)	501(1)	2794(1)	36(1)
C(24)	3391(2)	892(1)	2782(1)	31(1)
C(25)	3407(2)	2884(1)	2573(1)	23(1)
C(26)	4631(2)	2608(1)	2664(1)	27(1)
C(27)	5463(2)	3124(1)	3005(1)	31(1)
C(28)	5085(2)	3213(1)	3270(1)	36(1)
C(29)	3879(2)	4185(1)	3190(1)	36(1)
C(30)	3050(2)	3688(1)	2846(1)	30(1)
C(31)	420(2)	1892(1)	870(1)	28(1)

C(32)	-547(2)	2474(1)	740(1)	34(1)
C(33)	-1219(2)	2432(2)	175(1)	43(1)
C(34)	-932(2)	1803(2)	-271(1)	48(1)
C(35)	42(2)	1233(1)	-159(1)	45(1)
C(36)	704(2)	1282(1)	404(1)	33(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hala07.

F(1)-C(8)	1.338(2)	B(2)-O(1)-B(1)	130.47(14)
F(2)-C(9)	1.347(2)	C(1)-N(1)-C(7)	120.87(13)
F(3)-C(10)	1.339(2)	C(1)-N(1)-B(1)	108.57(14)
F(4)-C(11)	1.341(2)	C(7)-N(1)-B(1)	130.11(14)
F(5)-C(12)	1.334(2)	C(13)-N(2)-C(2)	121.90(13)
F(6)-C(13)	1.3405(19)	C(13)-N(2)-B(1)	129.16(14)
F(7)-C(14)	1.344(2)	C(2)-N(2)-B(1)	106.24(13)
F(8)-C(15)	1.343(2)	C(25)-N(3)-C(19)	124.89(14)
F(9)-C(16)	1.339(2)	C(25)-N(3)-B(2)	127.25(14)
F(10)-C(17)	1.340(2)	C(19)-N(3)-B(2)	106.19(13)
F(11)-C(18)	1.3444(19)	C(31)-N(4)-C(20)	123.83(14)
F(12)-C(19)	1.338(2)	C(31)-N(4)-B(2)	127.24(14)
F(13)-C(20)	1.334(2)	C(20)-N(4)-B(2)	108.49(13)
F(14)-C(21)	1.341(2)	O(1)-B(1)-N(1)	125.34(16)
F(15)-C(22)	1.339(2)	O(1)-B(1)-N(2)	128.31(16)
F(16)-C(23)	1.346(2)	N(1)-B(1)-N(2)	106.34(14)
F(17)-C(24)	1.341(2)	O(1)-B(2)-N(4)	125.27(15)
F(18)-C(25)	1.345(3)	O(1)-B(2)-N(3)	128.20(16)
F(19)-C(26)	1.346(2)	N(4)-B(2)-N(3)	106.53(14)
O(1)-B(2)	1.355(2)	C(6)-C(1)-C(2)	121.52(15)
O(1)-B(1)	1.368(2)	C(2)-C(1)-N(1)	108.99(14)
N(1)-C(1)	1.415(2)	C(3)-C(2)-C(1)	129.46(15)
N(1)-B(1)	1.415(2)	C(3)-C(2)-N(2)	121.06(15)
N(1)-B(2)	1.434(2)	C(1)-C(2)-N(2)	130.65(15)
N(2)-C(2)	1.410(2)	C(2)-C(3)-C(4)	117.81(16)
N(2)-C(2)	1.420(2)	C(5)-C(4)-C(3)	120.98(16)
N(2)-B(1)	1.440(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.24(15)
N(3)-C(3)	1.424(2)	C(1)-C(6)-C(5)	117.35(16)
N(3)-C(3)	1.437(2)	C(12)-C(7)-C(8)	117.93(16)
N(4)-C(3)	1.409(2)	C(8)-C(7)-N(1)	122.25(15)
N(4)-C(3)	1.429(2)	F(1)-C(8)-C(9)	119.66(15)
C(1)-C(2)	1.381(2)	F(1)-C(8)-C(7)	119.11(16)
C(1)-C(2)	1.396(2)	C(9)-C(8)-C(7)	119.28(15)
C(2)-C(3)	1.381(2)	F(2)-C(9)-C(10)	121.56(17)
C(3)-C(4)	1.393(2)	F(2)-C(9)-C(8)	119.91(18)
C(4)-C(5)	1.390(3)	F(3)-C(10)-C(11)	120.31(18)
C(5)-C(6)	1.397(2)	F(3)-C(10)-C(9)	119.74(18)
C(7)-C(8)	1.382(2)	F(3)-C(10)-C(8)	119.7(2)
C(7)-C(8)	1.389(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(2)
C(8)-C(9)	1.376(3)	F(4)-C(11)-C(10)	120.19(17)
C(9)-C(10)	1.368(3)	F(4)-C(11)-C(12)	120.40(18)
C(10)-C(11)	1.380(3)	F(4)-C(11)-C(9)	119.8(2)
C(11)-C(12)	1.389(3)	C(10)-C(11)-C(12)	119.75(17)
C(13)-C(14)	1.392(2)	F(5)-C(12)-C(7)	119.49(16)
C(13)-C(14)	1.392(2)	F(5)-C(12)-C(11)	119.69(16)
C(14)-C(15)	1.379(2)	C(7)-C(12)-C(11)	120.81(17)
C(15)-C(16)	1.382(3)	C(18)-C(13)-C(14)	116.66(15)
C(16)-C(17)	1.376(3)	C(18)-C(13)-N(2)	121.09(15)
C(17)-C(18)	1.384(2)	C(14)-C(13)-N(2)	122.16(15)
C(19)-C(24)	1.377(2)	F(11)-C(14)-C(15)	118.54(15)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for hals07. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi i^2 [ h^2 a^* a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	42(1)	43(1)	37(1)	-10(1)	-13(1)	-2(1)
F(2)	29(1)	51(1)	77(1)	18(1)	-12(1)	0(1)
F(3)	49(1)	39(1)	97(1)	18(1)	36(1)	19(1)
F(4)	39(1)	39(1)	55(1)	-4(1)	34(1)	0(1)
F(5)	58(1)	42(1)	25(1)	-4(1)	-2(1)	-6(1)
F(6)	34(1)	26(1)	33(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
F(7)	32(1)	41(1)	46(1)	7(1)	-11(1)	-5(1)
F(8)	63(1)	39(1)	52(1)	-8(1)	-26(1)	-14(1)
F(9)	74(1)	31(1)	48(1)	-19(1)	-16(1)	8(1)
F(10)	39(1)	33(1)	37(1)	-7(1)	-3(1)	8(1)
F(11)	30(1)	28(1)	32(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)
F(12)	31(1)	28(1)	51(1)	10(1)	4(1)	5(1)
F(13)	58(1)	23(1)	50(1)	-4(1)	9(1)	10(1)
F(14)	60(1)	27(1)	35(1)	-10(1)	-3(1)	-3(1)
F(15)	32(1)	27(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	6(1)
F(16)	39(1)	47(1)	42(1)	9(1)	-9(1)	-4(1)
F(17)	36(1)	87(1)	56(1)	38(1)	9(1)	-5(1)
F(18)	66(1)	89(1)	38(1)	26(1)	-33(1)	-5(1)
F(19)	126(1)	47(1)	28(1)	26(1)	-32(1)	-2(1)
F(20)	80(1)	31(1)	35(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
O(1)	31(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	24(1)	21(1)	27(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(2)	56(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
N(3)	30(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-5(1)	-5(1)
N(4)	32(1)	24(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
N(5)	28(1)	22(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
N(6)	25(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N(7)	27(1)	23(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
N(8)	28(1)	19(1)	21(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(9)	27(1)	26(1)	24(1)	0(1)	-1(1)	-7(1)
N(10)	28(1)	31(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
N(11)	35(1)	20(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
N(12)	28(1)	26(1)	23(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
N(13)	25(1)	33(1)	52(1)	13(1)	1(1)	-2(1)
N(14)	32(1)	28(1)	66(1)	12(1)	21(1)	7(1)
N(15)	53(1)	24(1)	44(1)	27(1)	6(1)	-4(1)
N(16)	38(1)	20(1)	23(1)	27(1)	3(1)	-2(1)
N(17)	28(1)	22(1)	25(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
N(18)	29(1)	22(1)	25(1)	2(1)	2(1)	4(1)
N(19)	28(1)	24(1)	35(1)	9(1)	4(1)	3(1)
N(20)	44(1)	18(1)	34(1)	1(1)	10(1)	2(1)
N(21)	45(1)	21(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	-6(1)
N(22)	31(1)	22(1)	24(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
N(23)	32(1)	21(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	-3(1)
N(24)	31(1)	25(1)	24(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
N(25)	42(1)	28(1)	28(1)	4(1)	-5(1)	-11(1)
N(26)	50(1)	24(1)	36(1)	6(1)	-2(1)	-11(1)
N(27)	50(1)	27(1)	31(1)	4(1)	-5(1)	-2(1)
N(28)	36(1)	28(1)	28(1)	0(1)	-4(1)	-2(1)
N(29)	32(1)	21(1)	21(1)	1(1)	-2(1)	-4(1)
N(30)	31(1)	22(1)	24(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
N(31)	31(1)	30(1)	30(1)	6(1)	-6(1)	-4(1)
N(32)	48(1)	29(1)	31(1)	-1(1)	-14(1)	-9(1)
N(33)	55(1)	22(1)	30(1)	-7(1)	-8(1)	1(1)
N(34)	36(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
N(35)	32(1)	29(1)	22(1)	4(1)	-2(1)	-12(1)
N(36)	32(1)	39(1)	32(1)	9(1)	2(1)	-9(1)

119.44(15)	F(11)-C(14)-C(13)
122.02(16)	C(15)-C(14)-C(13)
119.92(16)	F(12)-C(15)-C(14)
120.26(16)	F(12)-C(15)-C(16)
119.81(16)	C(14)-C(15)-C(16)
120.27(16)	F(13)-C(16)-C(17)
120.03(17)	F(13)-C(16)-C(15)
119.68(16)	C(17)-C(16)-C(15)
120.59(16)	F(14)-C(17)-C(16)
119.51(16)	F(14)-C(17)-C(18)
119.82(16)	C(16)-C(17)-C(18)
118.28(15)	F(15)-C(18)-C(17)
119.76(15)	F(15)-C(18)-C(13)
121.93(16)	C(17)-C(18)-C(13)
121.17(16)	C(24)-C(19)-C(20)
130.60(15)	C(24)-C(19)-N(3)
108.18(14)	C(20)-C(19)-N(3)
120.91(16)	C(21)-C(20)-C(19)
130.46(16)	C(21)-C(20)-N(4)
108.56(14)	C(19)-C(20)-N(4)
118.15(17)	C(20)-C(21)-C(22)
120.78(17)	C(23)-C(22)-C(21)
121.18(17)	C(23)-C(22)-C(24)
117.79(16)	C(19)-C(24)-C(23)
117.05(15)	C(26)-C(25)-C(30)
122.23(15)	C(30)-C(25)-N(3)
120.62(15)	C(30)-C(25)-N(3)
118.87(15)	F(16)-C(26)-C(27)
119.40(16)	F(16)-C(26)-C(25)
121.70(16)	C(27)-C(26)-C(25)
121.90(16)	F(17)-C(27)-C(26)
120.09(16)	F(17)-C(27)-C(28)
120.00(17)	C(28)-C(27)-C(26)
120.36(17)	F(18)-C(28)-C(29)
119.93(18)	F(18)-C(28)-C(27)
119.70(16)	C(29)-C(28)-C(27)
119.99(16)	F(19)-C(29)-C(28)
119.86(18)	F(19)-C(29)-C(30)
120.15(17)	C(28)-C(29)-C(30)
119.91(15)	F(10)-C(30)-C(29)
121.40(17)	C(29)-C(30)-C(25)
117.03(16)	C(36)-C(31)-C(32)
121.24(17)	C(36)-C(31)-N(4)
121.64(16)	C(32)-C(31)-N(4)
118.37(18)	F(16)-C(32)-C(33)
120.24(16)	F(16)-C(32)-C(31)
121.38(19)	C(33)-C(32)-C(31)
119.81(18)	F(17)-C(33)-C(32)
120.1(2)	F(17)-C(33)-C(34)
120.0(2)	C(34)-C(33)-C(32)
120.4(2)	F(18)-C(34)-C(35)
119.54(17)	F(18)-C(34)-C(33)
120.57(18)	C(35)-C(34)-C(33)
119.6(2)	F(19)-C(35)-C(36)
119.9(2)	C(34)-C(35)-C(36)
118.76(18)	F(20)-C(36)-C(35)
119.18(15)	F(20)-C(36)-C(31)
122.05(19)	C(35)-C(36)-C(31)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

C(33)	31(1)	57(1)	39(1)	22(1)	-7(1)	-13(1)
C(34)	55(1)	59(1)	29(1)	19(1)	-19(1)	-33(1)
C(35)	70(2)	40(1)	24(1)	-1(1)	-3(1)	-29(1)
C(36)	44(1)	27(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	-11(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^{-4}$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for hala07.

	x	y	z	U (eq)
H(3)	6406	4268	612	31
H(4)	7083	5743	477	33
H(5)	5830	6937	742	32
H(6)	3822	6698	1111	30
H(21)	172	224	1561	39
H(22)	783	-769	2368	44
H(23)	2286	-362	3113	43
H(24)	3197	1062	3091	37

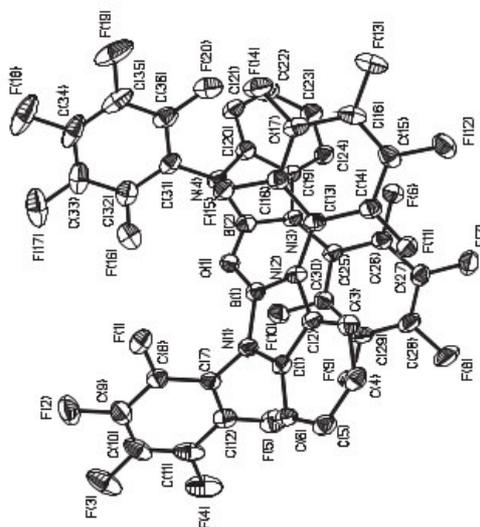


Table 1. Crystal data and structure refinement for hala09.

Identification code	hala09
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C32 H8 B2 F16 N8 O
Formula weight	846.08
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Hexagonal P 65 2 2
Unit cell dimensions	a = 10.92780 (10) Å, alpha = 90 deg. b = 10.92780 (10) Å, beta = 90 deg. c = 46.0078 (4) Å, gamma = 120 deg.
Volume	4758.03 (7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	6, 1.772 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.176 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2508
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.12 x 0.05 mm <sup>3</sup> , Colourless needle
Theta range for data collection	3.09 to 25.00 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -6<=k<=5, -53<=l<=54
Reflections collected / unique	44663 / 2786 [R(int) = 0.071]
Completeness to theta = 25.00	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9912 and 0.9490
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2786 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0615 [2585]
R indices (all data)	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0636
Absolute structure parameter	0.3 (5)
Largest diff. peak and hole	0.104 and -0.116 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for hala09. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U (eq)
F (1)	6053 (1)	4529 (1)	6224 (1)	32 (1)
F (2)	6284 (1)	6617 (1)	5876 (1)	44 (1)
F (3)	10249 (1)	7145 (1)	5456 (1)	46 (1)
F (4)	10141 (1)	5000 (1)	5764 (1)	36 (1)
F (5)	10082 (1)	1087 (1)	6183 (1)	42 (1)
F (6)	9828 (1)	-1492 (1)	6266 (1)	48 (1)
F (7)	5480 (1)	-3257 (1)	6653 (1)	43 (1)
F (8)	5552 (1)	-758 (1)	6599 (1)	37 (1)
O (1)	8113 (1)	1887 (1)	5833	27 (1)
N (1)	8055 (2)	3621 (2)	6191 (1)	26 (1)
N (2)	7937 (2)	1593 (2)	6365 (1)	24 (1)
N (3)	8259 (2)	6870 (2)	5666 (1)	36 (1)
N (4)	7662 (2)	-2351 (2)	6463 (1)	33 (1)
B (1)	8057 (2)	2355 (2)	6106 (1)	25 (1)
C (1)	7947 (2)	3611 (2)	6502 (1)	26 (1)
C (2)	7864 (2)	2372 (2)	6606 (1)	26 (1)
C (3)	7762 (2)	2071 (2)	6898 (1)	29 (1)
C (4)	7753 (2)	3056 (2)	7088 (1)	34 (1)
C (5)	7865 (2)	4304 (2)	6985 (1)	35 (1)
C (6)	7875 (2)	4608 (2)	6689 (1)	31 (1)
C (7)	8117 (2)	4705 (2)	6037 (1)	26 (1)
C (8)	7157 (2)	5157 (2)	6038 (1)	28 (1)
C (9)	7259 (2)	6215 (2)	5858 (1)	32 (1)
C (10)	9192 (2)	6453 (2)	5645 (1)	33 (1)
C (11)	9161 (2)	5377 (2)	5807 (1)	29 (1)
C (12)	7836 (2)	289 (2)	6395 (1)	24 (1)
C (13)	8918 (2)	40 (2)	6304 (1)	29 (1)
C (14)	8776 (2)	-1266 (2)	6346 (1)	32 (1)
C (15)	6223 (2)	-2150 (2)	6542 (1)	31 (1)
C (16)	6655 (2)	-880 (2)	6514 (1)	28 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hala09.

F(1)-C(8)	1.340(2)	C(6)-C(5)-H(5)	119.3
F(2)-C(9)	1.343(2)	C(1)-C(6)-C(5)	117.03(17)
F(3)-C(10)	1.338(2)	C(1)-C(6)-H(6)	121.5
F(4)-C(11)	1.341(2)	C(5)-C(6)-H(6)	121.5
F(5)-C(13)	1.333(2)	C(8)-C(7)-C(11)	115.99(16)
F(6)-C(14)	1.343(2)	C(11)-C(7)-N(1)	122.94(17)
F(7)-C(15)	1.330(2)	F(1)-C(8)-C(7)	120.56(16)
F(8)-C(16)	1.336(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.39(16)
O(1)-B(1) #1	1.336(2)	N(3)-C(9)-F(2)	119.37(17)
N(1)-B(1)	1.366(2)	N(3)-C(9)-C(6)	124.87(18)
N(1)-C(7)	1.402(2)	F(2)-C(9)-C(6)	118.60(18)
N(1)-C(1)	1.435(2)	N(3)-C(10)-C(11)	124.38(18)
N(1)-B(1)	1.440(3)	F(3)-C(10)-C(11)	118.73(18)
N(2)-C(12)	1.401(2)	F(4)-C(11)-C(10)	119.93(16)
N(2)-B(1)	1.423(2)	F(4)-C(11)-C(7)	120.70(16)
N(2)-C(2)	1.423(2)	C(10)-C(11)-C(7)	119.36(17)
N(3)-C(9)	1.303(3)	C(16)-C(12)-C(13)	116.50(17)
N(3)-C(10)	1.312(3)	C(13)-C(12)-N(2)	122.09(16)
N(4)-C(15)	1.312(3)	F(5)-C(13)-C(14)	120.98(17)
N(4)-C(14)	1.318(2)	F(5)-C(13)-C(12)	120.20(16)
C(1)-C(6)	1.378(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.82(18)
C(2)-C(3)	1.379(2)	N(4)-C(14)-F(6)	115.87(17)
C(3)-C(4)	1.395(2)	N(4)-C(14)-C(13)	124.63(18)
C(3)-C(4)	1.388(3)	N(4)-C(15)-F(7)	116.82(16)
C(4)-C(5)	0.9500	N(4)-C(15)-C(16)	123.72(18)
C(4)-H(4)	0.9500	F(7)-C(15)-C(16)	119.46(17)
C(5)-C(6)	1.394(3)	F(8)-C(16)-C(15)	120.27(17)
C(5)-H(5)	0.9500	C(15)-C(16)-C(12)	120.19(16)
C(6)-H(6)	0.9500		119.54(17)
C(7)-C(8)	1.390(3)		
C(7)-C(11)	1.391(3)		
C(8)-C(9)	1.374(3)		
C(10)-C(11)	1.378(3)		
C(12)-C(13)	1.387(3)		
C(12)-C(13)	1.390(2)		
C(13)-C(14)	1.369(3)		
C(15)-C(16)	1.377(3)		
B(1) #1-O(1)-B(1)	137.5(2)		
C(7)-N(1)-C(1)	123.02(15)		
C(7)-N(1)-B(1)	129.24(14)		
C(1)-N(1)-B(1)	107.73(14)		
C(12)-N(2)-B(1)	128.55(15)		
C(12)-N(2)-C(2)	122.82(14)		
B(1)-N(2)-C(2)	108.56(14)		
C(9)-N(3)-C(10)	116.27(16)		
C(15)-N(4)-C(14)	116.76(17)		
O(1)-B(1)-N(2)	123.91(17)		
O(1)-B(1)-N(1)	129.24(17)		
N(2)-B(1)-N(1)	106.82(15)		
C(6)-C(1)-C(2)	121.44(15)		
C(6)-C(1)-N(1)	130.26(16)		
C(2)-C(1)-N(1)	108.24(15)		
C(3)-C(2)-C(1)	121.54(16)		
C(3)-C(2)-N(2)	129.81(16)		
C(1)-C(2)-N(2)	108.63(14)		
C(2)-C(3)-C(4)	117.31(17)		
C(2)-C(3)-H(3)	121.3		
C(4)-C(3)-H(3)	121.3		
C(3)-C(4)-C(5)	121.18(16)		
C(3)-C(4)-H(4)	119.4		
C(5)-C(4)-H(4)	119.4		
C(4)-C(5)-C(6)	121.47(18)		
C(4)-C(5)-H(5)	119.3		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y+1, -x+1, -z+7/6

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hala09. 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
F(1)	32(1)	36(1)	32(1)	0(1)	2(1)	19(1)
F(2)	55(1)	47(1)	45(1)	0(1)	-9(1)	37(1)
F(3)	42(1)	40(1)	41(1)	17(1)	5(1)	10(1)
F(4)	31(1)	41(1)	37(1)	6(1)	4(1)	19(1)
F(5)	28(1)	31(1)	63(1)	2(1)	11(1)	12(1)
F(6)	34(1)	40(1)	78(1)	-8(1)	0(1)	25(1)
F(7)	41(1)	27(1)	51(1)	10(1)	9(1)	11(1)
F(8)	32(1)	33(1)	46(1)	5(1)	13(1)	17(1)
O(1)	30(1)	30(1)	24(1)	2(1)	2(1)	18(1)
N(1)	31(1)	25(1)	23(1)	3(1)	1(1)	14(1)
N(2)	29(1)	22(1)	25(1)	1(1)	1(1)	14(1)
N(3)	43(1)	28(1)	33(1)	4(1)	-6(1)	15(1)
N(4)	37(1)	25(1)	38(1)	-3(1)	-5(1)	17(1)
B(1)	21(1)	26(1)	29(1)	1(1)	0(1)	13(1)
C(1)	29(1)	27(1)	23(1)	2(1)	-1(1)	15(1)
C(2)	28(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	13(1)
C(3)	35(1)	25(1)	28(1)	2(1)	-2(1)	15(1)
C(4)	46(1)	33(1)	25(1)	1(1)	-3(1)	21(1)
C(5)	45(1)	32(1)	29(1)	-6(1)	-4(1)	21(1)
C(6)	40(1)	25(1)	31(1)	0(1)	-4(1)	19(1)
C(7)	29(1)	23(1)	25(1)	0(1)	-5(1)	13(1)
C(8)	33(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	-2(1)	15(1)
C(9)	38(1)	31(1)	33(1)	-4(1)	-11(1)	22(1)
C(10)	33(1)	28(1)	30(1)	5(1)	9(1)	9(1)
C(11)	28(1)	29(1)	30(1)	1(1)	-2(1)	13(1)
C(12)	28(1)	23(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	11(1)
C(13)	24(1)	26(1)	35(1)	-1(1)	0(1)	11(1)
C(14)	31(1)	33(1)	40(1)	-6(1)	-5(1)	21(1)
C(15)	33(1)	25(1)	31(1)	2(1)	-1(1)	12(1)
C(16)	29(1)	30(1)	27(1)	0(1)	2(1)	17(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hala09.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7702	1224	6968	35
H(4)	7668	2874	7291	41
H(5)	7870	4964	7120	42
H(6)	8055	5465	6619	37

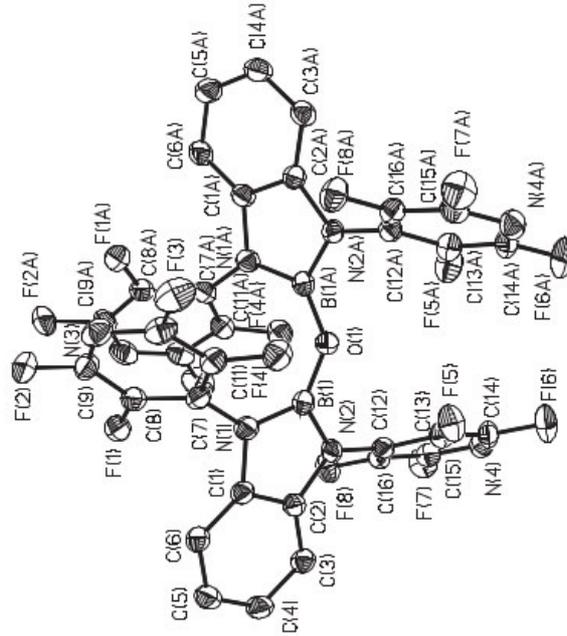


Table 1. Crystal data and structure refinement for halal10.

Identification code	halal10
Measurement device	Nomius KappaCCD
Empirical formula	C22 H7 B F10 N2 S
Formula weight	532.17
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 11.234 (2) Å b = 15.755 (9) Å c = 22.977 (7) Å alpha = 90 deg. beta = 90 deg. gamma = 90 deg.
Volume	4067 (3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	8, 1.738 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.266 mm <sup>-1</sup>
F (000)	2112
Crystal size, colour and habit	0.22 x 0.19 x 0.12 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.02 to 25.03 deg.
Index ranges	-13 < h < 12, -17 < k < 18, -27 < l < 27
Reflections collected / unique	32223 / 6853 [R(int) = 0.0686]
Completeness to theta = 25.03	97.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9688 and 0.9439
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6853 / 60 / 635
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103
Final R indices [I > 2-sigma(I)]	R1 = 0.0745, wR2 = 0.1614 [5310]
R indices (all data)	R1 = 0.1020, wR2 = 0.1753
Absolute structure parameter	0.5 (2)
Extinction coefficient	0.0009 (2)
Largest diff. peak and hole	0.620 and -0.376 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	Disorder of both thiophen rings on two positions (55:45, 56:44). They were restrained to be same and refined isotropically, all other non-hydrogen atoms were refined anisotropically. merocentric twin

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for halal10. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U (eq)
S (1A)	1442 (3)	5616 (3)	3941 (2)	28 (1)
C (20A)	713 (19)	5295 (11)	3401 (6)	29 (7)
C (21A)	748 (16)	5668 (10)	2881 (6)	31 (6)
C (22A)	1383 (15)	6460 (10)	2935 (7)	45 (5)
C (19A)	1848 (6)	6640 (4)	3481 (2)	28 (2)
S (1B)	1516 (4)	6462 (3)	2763 (2)	29 (2)
C (20B)	900 (18)	5509 (11)	2915 (7)	23 (6)
C (21B)	830 (2)	5293 (13)	3474 (8)	23 (8)
C (22B)	1340 (3)	5982 (14)	3807 (8)	77 (11)
C (19B)	1848 (6)	6640 (4)	3481 (2)	28 (2)
F (1)	1796 (4)	9272 (3)	2620 (2)	44 (1)
F (2)	2074 (5)	9267 (3)	1446 (2)	57 (1)
F (3)	3581 (4)	8144 (3)	940 (2)	50 (1)
F (4)	4761 (4)	6999 (3)	1603 (2)	48 (1)
F (5)	4481 (4)	6996 (3)	2772 (2)	41 (1)
F (6)	3793 (3)	6196 (2)	4661 (2)	39 (1)
F (7)	3313 (4)	5511 (3)	5710 (2)	59 (1)
F (8)	1703 (4)	6267 (3)	6424 (2)	63 (2)
F (9)	563 (4)	7713 (3)	6077 (2)	57 (1)
F (10)	1033 (4)	8377 (3)	5023 (2)	44 (1)
N (1)	2984 (5)	8102 (4)	3337 (2)	31 (1)
N (2)	2726 (4)	7701 (3)	4264 (2)	24 (1)
B (1)	2503 (7)	7441 (5)	3695 (3)	26 (2)
C (1)	3501 (5)	8737 (4)	3694 (3)	24 (2)
C (2)	3350 (5)	8432 (4)	4264 (3)	21 (1)
C (3)	3765 (5)	8942 (4)	4729 (2)	21 (1)
C (4)	4382 (6)	9797 (4)	4593 (3)	26 (2)
C (5)	4518 (6)	9356 (4)	5007 (3)	28 (2)
C (6)	4058 (6)	8445 (4)	3557 (3)	23 (1)
C (7)	3111 (6)	8128 (4)	2722 (3)	25 (1)
C (8)	2517 (6)	8701 (4)	2382 (3)	27 (2)
C (9)	2705 (7)	8722 (5)	1773 (3)	39 (2)
C (10)	3449 (7)	8146 (5)	1532 (3)	39 (2)
C (11)	4018 (6)	7566 (5)	1851 (3)	35 (2)
C (12)	3887 (5)	7548 (5)	2448 (3)	27 (2)
C (13)	2413 (6)	7305 (4)	4820 (2)	22 (1)
C (14)	2990 (6)	6560 (4)	5002 (3)	33 (2)
C (15)	2723 (6)	6212 (5)	5539 (3)	36 (2)
C (16)	1922 (6)	6601 (5)	5895 (3)	33 (2)
C (17)	1325 (6)	7324 (5)	5726 (3)	33 (2)
C (18)	1602 (6)	7663 (4)	5181 (3)	27 (2)
S (2A)	1363 (4)	854 (3)	3544 (2)	31 (1)
C (42A)	1022 (11)	150 (8)	4070 (5)	24 (4)
C (43A)	1231 (13)	406 (9)	4619 (6)	31 (4)
C (44A)	1851 (16)	1203 (10)	4578 (6)	31 (6)
C (41A)	1953 (5)	1568 (4)	4017 (2)	27 (2)
S (2B)	1789 (5)	1226 (4)	4697 (3)	25 (2)
C (42B)	1063 (13)	328 (8)	4477 (6)	11 (4)
C (43B)	856 (14)	246 (10)	3905 (6)	21 (4)
C (44B)	1390 (4)	990 (2)	3636 (10)	150 (3)
C (41B)	1953 (5)	1568 (4)	4017 (2)	27 (2)
F (11)	741 (4)	3606 (3)	2723 (2)	47 (1)
F (12)	25 (4)	3253 (3)	1634 (2)	53 (1)
F (13)	994 (4)	1950 (4)	1037 (2)	65 (2)
F (14)	2679 (4)	962 (3)	1552 (2)	71 (2)
F (15)	3435 (4)	1315 (3)	2651 (2)	47 (1)
F (16)	4758 (3)	1790 (2)	4647 (2)	33 (1)
F (17)	5240 (3)	1668 (3)	5797 (2)	38 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hals10.

F (1B)	4204 (4)	2740 (3)	6561 (2)	44 (1)
F (1S)	2631 (4)	3929 (3)	6178 (2)	45 (1)
F (2D)	2116 (4)	4045 (3)	5026 (2)	38 (1)
N (3)	2604 (5)	2753 (3)	3259 (2)	27 (1)
N (4)	3167 (4)	2988 (3)	4203 (2)	25 (1)
B (2)	2559 (6)	2397 (5)	3824 (3)	27 (2)
C (23)	3236 (5)	3555 (4)	3296 (3)	25 (2)
C (24)	3576 (6)	3684 (4)	3862 (3)	28 (2)
C (25)	4166 (6)	4380 (4)	4017 (3)	21 (1)
C (26)	4502 (6)	4963 (5)	3585 (3)	32 (2)
C (27)	4181 (6)	4820 (4)	3014 (3)	30 (2)
C (28)	3540 (5)	4085 (4)	2852 (2)	18 (1)
C (29)	2146 (6)	2478 (4)	2719 (3)	29 (2)
C (30)	1219 (6)	2946 (5)	2438 (3)	29 (2)
C (31)	871 (7)	2772 (5)	1888 (3)	34 (2)
C (32)	1339 (7)	2112 (6)	1590 (3)	45 (2)
C (33)	2192 (7)	1615 (5)	1841 (3)	39 (2)
C (34)	2596 (6)	1781 (4)	2405 (3)	30 (2)
C (35)	3407 (6)	2915 (4)	4806 (2)	24 (2)
C (36)	4204 (6)	2329 (4)	5016 (3)	26 (2)
C (37)	4475 (5)	2265 (4)	5604 (3)	23 (2)
C (38)	3937 (6)	2812 (4)	5990 (3)	28 (2)
C (39)	3139 (5)	3404 (4)	5798 (3)	23 (1)
C (40)	2891 (6)	3457 (4)	5200 (3)	26 (2)

S (1A)–C (20A)	1.698 (14)
S (1A)–C (19A)	1.735 (7)
C (20A)–C (21A)	1.331 (14)
C (20A)–H (20A)	0.9500
C (21A)–C (22A)	1.442 (17)
C (21A)–H (21A)	0.9500
C (22A)–C (19A)	1.389 (14)
C (22A)–H (22A)	0.9500
C (19A)–B (1)	1.541 (10)
S (1B)–C (20B)	1.689 (14)
C (20B)–C (21B)	1.333 (15)
C (20B)–H (20B)	0.9500
C (21B)–C (22B)	1.450 (19)
C (21B)–H (21B)	0.9500
C (22B)–H (22B)	0.9500
F (1)–C (8)	1.329 (7)
F (2)–C (9)	1.343 (8)
F (3)–C (10)	1.369 (8)
F (4)–C (11)	1.350 (8)
F (5)–C (12)	1.324 (7)
F (6)–C (14)	1.325 (8)
F (7)–C (15)	1.347 (8)
F (8)–C (16)	1.349 (7)
F (9)–C (17)	1.327 (8)
F (10)–C (18)	1.344 (7)
N (1)–C (1)	1.417 (8)
N (1)–C (7)	1.422 (8)
N (1)–B (1)	1.433 (9)
N (2)–C (13)	1.423 (7)
N (2)–C (2)	1.431 (8)
N (2)–B (1)	1.436 (9)
C (1)–C (6)	1.317 (9)
C (1)–C (2)	1.376 (8)
C (2)–C (3)	1.366 (8)
C (3)–C (4)	0.825 (9)
C (3)–H (3)	0.9500
C (4)–C (5)	1.411 (9)
C (4)–H (4)	0.9500
C (5)–C (6)	1.410 (9)
C (5)–H (5)	0.9500
C (6)–H (6)	0.9500
C (7)–C (8)	1.368 (9)
C (8)–C (9)	1.410 (9)
C (8)–C (7)	1.415 (10)
C (9)–C (10)	1.352 (11)
C (10)–C (11)	1.334 (11)
C (11)–C (12)	1.380 (9)
C (13)–C (18)	1.356 (9)
C (13)–C (14)	1.405 (9)
C (14)–C (15)	1.383 (9)
C (15)–C (16)	1.362 (11)
C (16)–C (17)	1.377 (11)
C (17)–C (18)	1.396 (9)
S (2A)–C (42A)	1.685 (11)
S (2A)–C (41A)	1.700 (7)
C (42A)–C (43A)	1.345 (14)
C (42A)–H (42A)	0.9500
C (43A)–C (44A)	1.440 (17)
C (43A)–H (43A)	0.9500
C (44A)–C (41A)	1.416 (15)
C (44A)–H (44A)	0.9500
C (41A)–B (2)	1.538 (10)
S (2B)–C (42B)	1.710 (12)
C (42B)–C (43B)	1.341 (15)
C (42B)–H (42B)	0.9500

C (43B) - C (44B)	1.46 (2)	N (1) - B (1) - C (19A)	126.3 (6)
C (43B) - H (43B)	0.9500	N (2) - B (1) - C (19A)	128.1 (6)
C (44B) - H (44B)	0.9500	C (6) - C (1) - C (2)	121.6 (6)
F (11) - C (30)	1.340 (8)	C (6) - C (1) - N (1)	130.8 (6)
F (12) - C (31)	1.349 (8)	C (2) - C (1) - N (1)	107.6 (6)
F (13) - C (32)	1.353 (8)	C (3) - C (2) - C (1)	123.9 (6)
F (14) - C (33)	1.341 (8)	C (3) - C (2) - N (2)	126.4 (6)
F (15) - C (34)	1.321 (8)	C (1) - C (2) - N (2)	109.6 (5)
F (16) - C (35)	1.352 (7)	C (2) - C (3) - C (4)	115.7 (5)
F (17) - C (36)	1.349 (7)	C (2) - C (3) - H (3)	122.2
F (18) - C (38)	1.350 (7)	C (4) - C (3) - H (3)	122.2
F (19) - C (39)	1.331 (7)	C (5) - C (4) - C (5)	119.8 (6)
N (20) - C (40)	1.334 (7)	C (5) - C (4) - H (4)	120.1
N (3) - B (2)	1.411 (6)	C (3) - C (4) - H (4)	120.2 (6)
N (3) - C (23)	1.415 (6)	C (6) - C (5) - C (4)	119.9
N (4) - C (23)	1.452 (6)	C (4) - C (5) - H (5)	118.8 (6)
N (4) - C (24)	1.425 (6)	C (1) - C (6) - C (5)	120.6
N (4) - B (2)	1.446 (5)	C (5) - C (6) - H (6)	120.6
C (23) - C (28)	1.363 (8)	C (8) - C (7) - C (12)	118.4 (6)
C (23) - C (24)	1.371 (9)	C (8) - C (7) - N (1)	122.6 (6)
C (24) - C (25)	1.328 (9)	F (1) - C (8) - C (7)	119.1 (6)
C (25) - C (26)	1.404 (9)	F (1) - C (8) - C (9)	120.6 (6)
C (25) - H (25)	0.9500	C (7) - C (8) - C (9)	118.9 (6)
C (26) - C (27)	1.378 (10)	F (2) - C (9) - C (10)	121.8 (7)
C (26) - H (26)	0.9500	F (2) - C (9) - C (8)	119.2 (7)
C (27) - C (28)	1.414 (9)	C (10) - C (9) - C (8)	118.8 (6)
C (28) - H (28)	0.9500	C (11) - C (10) - C (9)	122.0 (7)
C (29) - C (30)	1.406 (9)	C (11) - C (10) - F (3)	119.5 (7)
C (30) - C (31)	1.431 (9)	C (9) - C (10) - F (3)	118.4 (7)
C (31) - C (32)	1.352 (11)	C (10) - C (11) - F (4)	121.1 (7)
C (32) - C (33)	1.364 (12)	F (4) - C (11) - C (12)	120.6 (7)
C (33) - C (34)	1.400 (10)	C (10) - C (11) - C (12)	121.2 (6)
C (35) - C (40)	1.373 (9)	F (5) - C (12) - C (11)	121.2 (6)
C (35) - C (36)	1.374 (9)	F (5) - C (12) - C (7)	119.1 (5)
C (36) - C (37)	1.389 (9)	C (11) - C (12) - C (7)	119.7 (6)
C (37) - C (38)	1.376 (10)	C (18) - C (13) - C (14)	118.3 (6)
C (38) - C (39)	1.367 (9)	C (18) - C (13) - N (2)	120.9 (6)
C (39) - C (40)	1.404 (8)	C (14) - C (13) - N (2)	120.6 (6)
		F (6) - C (14) - C (15)	120.2 (7)
		F (6) - C (14) - C (13)	120.0 (6)
	92.5 (6)	C (15) - C (14) - C (13)	119.8 (7)
	115.3 (12)	F (7) - C (15) - C (16)	121.3 (6)
	122.3	F (7) - C (15) - C (14)	118.6 (7)
	108.7 (14)	C (16) - C (15) - C (14)	120.0 (7)
	125.7	F (8) - C (16) - C (15)	119.1 (7)
	125.7	F (8) - C (16) - C (17)	119.2 (7)
	116.1 (12)	C (15) - C (16) - C (17)	121.6 (6)
	122.0	F (9) - C (17) - C (16)	121.7 (6)
	129.4 (8)	F (9) - C (17) - C (18)	120.8 (7)
	107.4 (7)	C (16) - C (17) - C (18)	117.4 (6)
	123.0 (4)	F (10) - C (18) - C (13)	120.1 (5)
	116.9 (14)	F (10) - C (18) - C (17)	117.2 (6)
	121.6	C (13) - C (18) - C (17)	122.7 (6)
	107.0 (16)	C (42A) - S (2A) - C (41A)	93.7 (5)
	126.5	C (43A) - C (42A) - S (2A)	115.9 (10)
	122.1	S (2A) - C (42A) - H (42A)	122.1
	120.9 (5)	C (42A) - C (43A) - C (44A)	106.5 (12)
	109.6 (5)	C (42A) - C (43A) - H (43A)	126.7
	129.0 (6)	C (44A) - C (43A) - H (43A)	117.0 (12)
	122.1 (5)	C (41A) - C (44A) - C (43A)	121.5
	130.3 (6)	C (43A) - C (44A) - H (44A)	130.0 (8)
	107.6 (5)	C (44A) - C (41A) - B (2)	106.4 (7)
	105.6 (6)	B (2) - C (41A) - S (2A)	123.4 (5)
C (20A) - S (1A) - C (19A)	92.5 (6)		
C (21A) - C (20A) - S (1A)	115.3 (12)		
C (21A) - C (20A) - H (20A)	122.3		
S (1A) - C (20A) - H (20A)	108.7 (14)		
C (20A) - C (21A) - C (22A)	125.7		
C (20A) - C (21A) - H (21A)	125.7		
C (22A) - C (21A) - H (21A)	116.1 (12)		
C (19A) - C (22A) - C (21A)	122.0		
C (19A) - C (22A) - H (22A)	129.4 (8)		
C (21A) - C (22A) - H (22A)	107.4 (7)		
C (22A) - C (19A) - B (1)	123.0 (4)		
C (22A) - C (19A) - S (1A)	116.9 (14)		
B (1) - C (19A) - S (1A)	121.6		
C (21B) - C (20B) - S (1B)	107.0 (16)		
C (21B) - C (20B) - H (20B)	126.5		
S (1B) - C (20B) - H (20B)	122.1		
C (20B) - C (21B) - C (22B)	120.9 (5)		
C (20B) - C (21B) - H (21B)	109.6 (5)		
C (22B) - C (21B) - H (21B)	129.0 (6)		
C (1) - N (1) - C (7)	122.1 (5)		
C (1) - N (1) - B (1)	130.3 (6)		
C (7) - N (1) - B (1)	107.6 (5)		
C (13) - N (2) - C (2)	105.6 (6)		
C (13) - N (2) - B (1)			
C (2) - N (2) - B (1)			
N (1) - B (1) - N (2)			

C (35)–C (40)–C (39) 121.7 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

- C (43B)–C (42B)–S (2B)  
 C (43B)–C (42B)–H (42B)  
 S (2B)–C (42B)–H (42B)  
 C (42B)–C (43B)–C (44B)  
 C (42B)–C (43B)–H (43B)  
 C (44B)–C (43B)–H (43B)  
 C (43B)–C (44B)–H (44B)  
 C (39)–H (3)–C (2)  
 C (29)–H (3)–C (23)  
 H (2)–H (3)–C (23)  
 C (35)–H (4)–C (24)  
 C (35)–H (4)–H (2)  
 C (24)–H (4)–H (2)  
 N (3)–B (2)–H (4)  
 N (3)–B (2)–C (41A)  
 H (4)–B (2)–C (41A)  
 C (2B)–C (23)–C (24)  
 C (2B)–C (23)–H (3)  
 C (24)–C (23)–H (3)  
 C (25)–C (24)–C (23)  
 C (25)–C (24)–H (4)  
 C (24)–C (25)–C (26)  
 C (24)–C (25)–H (25)  
 C (26)–C (25)–H (25)  
 C (27)–C (26)–H (26)  
 C (27)–C (26)–C (25)  
 C (25)–C (27)–C (26)  
 C (26)–C (27)–H (27)  
 C (28)–C (27)–H (27)  
 C (23)–C (28)–C (27)  
 C (23)–C (28)–H (28)  
 C (27)–C (28)–H (28)  
 C (34)–C (29)–N (3)  
 N (3)–C (29)–C (30)  
 F (11)–C (30)–C (31)  
 F (11)–C (30)–C (29)  
 C (31)–C (30)–C (29)  
 F (12)–C (31)–C (30)  
 C (30)–C (31)–C (32)  
 C (31)–C (32)–C (33)  
 F (13)–C (32)–C (33)  
 F (13)–C (32)–F (13)  
 C (31)–C (32)–F (13)  
 F (14)–C (33)–C (34)  
 C (32)–C (33)–C (34)  
 F (15)–C (34)–C (33)  
 F (15)–C (34)–C (29)  
 C (33)–C (34)–C (29)  
 C (40)–C (35)–C (36)  
 C (40)–C (35)–H (4)  
 C (36)–C (35)–H (4)  
 F (16)–C (36)–C (35)  
 F (16)–C (36)–C (37)  
 C (35)–C (36)–C (37)  
 F (17)–C (37)–C (36)  
 F (17)–C (37)–C (36)  
 C (38)–C (37)–C (36)  
 F (18)–C (38)–C (39)  
 F (18)–C (38)–C (37)  
 C (39)–C (38)–C (37)  
 F (19)–C (39)–C (38)  
 F (19)–C (39)–C (40)  
 C (38)–C (39)–C (40)  
 F (20)–C (40)–C (35)  
 F (20)–C (40)–C (39)  
 116.9 (11)  
 121.6  
 121.6  
 105.4 (13)  
 127.3  
 127.3  
 121.9  
 132.2 (6)  
 119.8 (5)  
 108.0 (5)  
 122.5 (5)  
 126.9 (6)  
 108.5 (5)  
 108.5 (6)  
 125.5 (6)  
 125.5 (6)  
 127.7 (6)  
 108.8 (5)  
 121.0 (6)  
 130.5 (6)  
 108.4 (6)  
 119.0 (6)  
 120.5  
 119.7 (7)  
 120.2  
 120.2  
 121.3 (6)  
 119.4  
 119.4  
 115.5 (5)  
 122.2  
 124.0 (6)  
 115.7 (6)  
 119.8 (6)  
 118.2 (5)  
 121.8 (7)  
 119.6 (7)  
 119.2 (7)  
 121.2 (7)  
 120.7 (8)  
 120.0 (6)  
 119.3 (7)  
 121.2 (7)  
 118.0 (8)  
 120.8 (7)  
 121.6 (6)  
 118.1 (6)  
 120.3 (7)  
 117.5 (6)  
 121.0 (6)  
 121.5 (5)  
 120.1 (6)  
 117.6 (6)  
 122.2 (6)  
 120.3 (5)  
 120.6 (6)  
 119.0 (6)  
 121.1 (6)  
 118.4 (6)  
 120.5 (6)  
 119.6 (6)  
 121.3 (6)  
 119.1 (6)  
 120.6 (5)  
 117.7 (5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for halal10. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 \sum h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	49(3)	34(3)	50(2)	-6(2)	-13(2)	15(2)
F(2)	85(4)	36(3)	50(3)	18(2)	-26(2)	-18(3)
F(3)	63(3)	72(3)	14(2)	5(2)	0(2)	-38(2)
F(4)	43(2)	64(3)	37(2)	-19(2)	13(2)	-12(2)
F(5)	45(3)	40(3)	38(2)	2(2)	7(2)	15(2)
F(6)	35(2)	26(2)	55(3)	-7(2)	-4(2)	15(2)
F(7)	63(3)	38(3)	76(3)	32(2)	-38(3)	-10(2)
F(8)	71(3)	92(4)	26(2)	25(2)	-14(2)	-55(3)
F(9)	50(3)	79(4)	41(2)	-30(2)	26(2)	-37(3)
F(10)	37(2)	30(3)	64(3)	-2(2)	20(2)	8(2)
N(1)	35(3)	36(4)	21(3)	4(2)	8(2)	8(3)
N(2)	27(3)	17(3)	27(3)	3(2)	3(2)	3(2)
B(1)	19(4)	25(5)	34(4)	9(3)	2(3)	6(3)
C(1)	17(3)	21(4)	35(4)	-7(3)	-3(3)	12(3)
C(2)	20(3)	11(3)	32(3)	2(3)	6(3)	7(3)
C(3)	28(3)	20(4)	16(3)	-2(2)	1(2)	8(3)
C(4)	35(4)	16(4)	27(3)	-8(3)	-5(3)	1(3)
C(5)	36(4)	15(4)	34(4)	3(3)	2(3)	-4(3)
C(6)	29(3)	17(4)	23(3)	1(3)	-1(3)	16(3)
C(7)	27(3)	22(4)	25(3)	-1(3)	4(3)	2(3)
C(8)	27(3)	22(4)	33(3)	-3(3)	-11(3)	3(3)
C(9)	47(5)	27(4)	41(4)	17(3)	-28(4)	-28(4)
C(10)	38(4)	47(5)	32(4)	-5(4)	-2(3)	-22(4)
C(11)	26(4)	35(5)	43(4)	-13(4)	8(3)	-18(3)
C(12)	24(4)	34(4)	25(3)	7(3)	5(3)	0(3)
C(13)	29(3)	22(4)	15(3)	5(2)	1(2)	-1(3)
C(14)	38(4)	24(4)	35(4)	-4(3)	-8(3)	-2(3)
C(15)	38(4)	31(4)	39(4)	15(3)	-16(3)	-14(3)
C(16)	44(4)	47(5)	18(3)	7(3)	-9(3)	-35(4)
C(17)	28(4)	43(5)	26(3)	-9(3)	12(3)	-15(4)
C(18)	39(4)	21(4)	21(3)	3(3)	0(3)	4(3)
F(11)	43(3)	39(3)	58(3)	-14(2)	-17(2)	14(2)
F(12)	50(3)	60(3)	49(3)	26(2)	-26(2)	-23(2)
F(13)	66(3)	104(4)	24(2)	-23(2)	2(2)	-55(3)
F(14)	62(3)	51(3)	99(4)	-55(3)	48(3)	-34(3)
F(15)	47(3)	27(2)	66(3)	0(2)	26(2)	9(2)
F(16)	31(2)	29(2)	39(2)	-9(2)	-5(2)	12(2)
F(17)	35(2)	40(3)	39(2)	17(2)	-10(2)	3(2)
F(18)	48(3)	58(3)	25(2)	6(2)	-2(2)	-18(2)
F(19)	65(3)	33(3)	36(2)	-9(2)	24(2)	-15(2)
F(20)	45(2)	28(2)	40(2)	1(2)	6(2)	13(2)
N(3)	30(3)	31(3)	21(3)	-7(2)	-3(2)	-5(3)
N(4)	25(3)	21(3)	29(3)	6(2)	1(2)	0(2)
B(2)	14(4)	29(5)	38(3)	-6(3)	6(3)	4(3)
C(23)	18(3)	12(3)	48(4)	2(3)	2(3)	2(3)
C(24)	23(3)	35(4)	29(3)	-1(3)	1(3)	6(3)
C(25)	32(4)	17(3)	18(3)	1(2)	9(3)	8(3)
C(26)	37(4)	14(4)	45(4)	0(3)	5(3)	1(3)
C(27)	33(4)	21(4)	35(4)	7(3)	13(3)	-1(3)
C(28)	18(3)	26(4)	10(3)	7(2)	2(2)	2(3)
C(29)	38(4)	28(4)	22(3)	-2(3)	3(3)	1(3)
C(30)	30(4)	36(4)	22(3)	4(3)	-5(3)	-1(3)
C(31)	39(4)	26(4)	37(4)	11(3)	-10(3)	-19(3)
C(32)	47(5)	64(6)	22(4)	-12(4)	13(3)	-44(5)
C(33)	51(5)	31(4)	36(4)	-16(3)	26(4)	-20(4)
C(34)	28(4)	25(4)	36(4)	-3(3)	4(3)	6(3)
C(35)	28(4)	27(4)	19(3)	-4(3)	-2(3)	6(3)
C(36)	26(3)	21(4)	33(4)	-1(3)	2(3)	-8(3)
C(37)	19(3)	28(4)	22(3)	12(3)	-2(2)	-9(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^{-4}$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for halal0.

	x	y	z	U (eq)
H (20A)	307	4774	3465	35
H (21A)	412	5450	2533	37
H (22A)	1477	6837	2615	54
H (20B)	619	5145	2615	28
H (21B)	496	4784	3626	28
H (22B)	1341	5986	4221	92
H (3)	3650	8757	5119	26
H (4)	4702	10048	4897	31
H (5)	4920	10469	3916	34
H (6)	4148	9608	3161	27
H (42A)	702	-394	3985	29
H (43A)	1012	117	4966	37
H (44A)	2177	1473	4912	37
H (42B)	817	-93	4747	13
H (43B)	449	-204	3715	25
H (44B)	1356	1090	3228	176
H (25)	4357	4481	4414	25
H (26)	4949	5453	3685	39
H (27)	4394	5222	2725	36
H (28)	3334	3969	2458	21

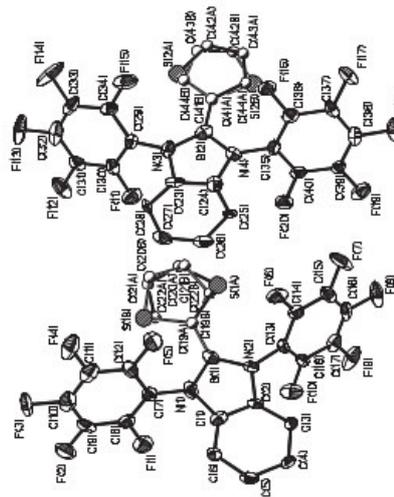
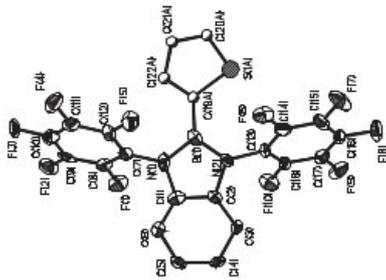


Table 1. Crystal data and structure refinement for hals06.

Identification code	hals06	F (1)	x	y	z	U (eq)
Measurement device	Nonius KappaCCD	F (2)	3148 (2)	2237 (3)	4063 (1)	51 (1)
Empirical formula	C38 H28 B F10 N3	F (3)	3622 (3)	3520 (3)	4496 (1)	64 (2)
Formula weight	727.44	F (4)	3153 (2)	5098 (3)	3434 (1)	52 (1)
Temperature	100 (2) K	F (5)	2098 (2)	3779 (1)	3779 (1)	47 (1)
WaveLength	0.71073 Å	F (6)	1562 (2)	4055 (3)	3353 (1)	40 (1)
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n	F (7)	2767 (2)	160 (3)	2688 (1)	42 (1)
Unit cell dimensions	a = 18.9870(13) Å b = 16.1230(12) Å c = 36.359(2) Å	F (8)	2660 (2)	2033 (1)	2033 (1)	50 (1)
Volume	11027.6(13) Å <sup>3</sup>	F (9)	1409 (2)	115 (3)	1581(1)	53(1)
Z, Calculated density	12, 1.314 Mg/m <sup>3</sup>	F (10)	342 (2)	914 (3)	1780(1)	51(1)
Absorption coefficient	0.113 mm <sup>-1</sup>	N (1)	2068 (3)	2467 (4)	2451(1)	47(1)
F (000)	4464	N (2)	1615 (3)	1729 (3)	2940(2)	31(2)
Crystal size, colour and habit	0.20 x 0.20 x 0.08 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment	N (3)	2424 (3)	2955 (4)	2833(2)	28(2)
Theta range for data collection	2.92 to 27.15 deg.	B (1)	2060 (5)	2417 (6)	3061(3)	38(3)
Index ranges	-24<h<=24, -13<k<=20, -42<l<=39	C (1)	1644 (4)	1808 (4)	3556(2)	27(2)
Reflections collected / unique	23798 / 14580 [R(int) = 0.080]	C (2)	1369 (4)	1357 (5)	3249(2)	33(2)
Completeness to theta = 27.15	59.7%	C (3)	959 (4)	659 (4)	3274(2)	32(2)
Absorption correction	multi-scan	C (4)	840 (4)	418 (5)	3628(2)	38(2)
Max. and min. transmission	0.9910 and 0.9778	C (5)	1097 (4)	880 (5)	3950(2)	37(2)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	C (6)	1503 (4)	1581 (5)	3912(2)	38(2)
Data / restraints / parameters	14580 / 0 / 835	C (7)	2326 (4)	3117 (5)	3695(2)	33(2)
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.373	C (8)	3140 (4)	3007 (5)	3991(2)	40(2)
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1198, wR2 = 0.2695 [6164]	C (9)	2891 (4)	4460 (5)	4139(3)	43(2)
R indices (all data)	R1 = 0.2453, wR2 = 0.3280	C (10)	2350 (4)	4582 (5)	3841(2)	36(2)
Largest diff. peak and hole	1.162 and -0.410 e.Å <sup>-3</sup>	C (11)	1553 (4)	1324 (5)	2592(2)	36(2)
remarks	NOT FOR PUBLICATION!	C (12)	2142 (4)	948 (5)	2460(2)	35(2)
		C (13)	2085 (4)	2085 (4)	2135(2)	37(2)
		C (14)	1450 (4)	530 (5)	1893(3)	43(2)
		C (15)	878 (4)	906 (5)	2008(2)	39(2)
		C (16)	921 (4)	1286 (5)	2348(2)	32(2)
		C (17)	3159 (4)	3145 (4)	2885(2)	29(2)
		C (18)	3676 (4)	2896 (5)	3166(2)	33(2)
		C (19)	4376 (4)	3150 (4)	3146(2)	32(2)
		C (20)	4567 (4)	3645 (4)	2864(2)	30(2)
		C (21)	4022 (4)	3872 (4)	2580(2)	30(2)
		C (22)	3319 (4)	3627 (5)	2583(2)	31(2)
		C (23)	2664 (4)	3744 (5)	2336(2)	32(2)
		C (24)	1780 (4)	4179 (4)	2014(2)	29(2)
		C (25)	1265 (4)	4203 (4)	1831(2)	29(2)
		C (26)	1431 (4)	3770 (4)	2005(2)	30(2)
		C (27)	2131 (4)	3332 (4)	2332(2)	32(2)
		C (28)	5351 (4)	3316 (4)	2496(2)	31(2)
		C (29)	5726 (4)	3862 (5)	2855(2)	32(2)
		C (30)	5459 (4)	4037 (5)	3245(2)	37(2)
		C (31)	5713 (4)	4603 (5)	2621(2)	48(2)
		C (32)	1531 (4)	3108 (5)	2701(2)	48(2)
		C (33)	2144 (4)	4719 (5)	1482(2)	38(2)
		C (34)	1176 (4)	5162 (6)	1337(3)	59(3)
		C (35)	1001 (4)	5369 (5)	1178(2)	47(2)
		C (36)	9708 (2)	3162 (3)	1566(2)	47(2)
		C (37)	876 (2)	3889 (3)	2479(1)	46(1)
		C (38)	7463 (2)	4639 (3)	3157(1)	50(1)
		F (11)	7463 (2)	4639 (3)	3400(1)	52(1)
		F (12)	7272 (2)	3856 (3)	2988(1)	48(1)
		F (13)	8365 (2)	740 (3)	1630(1)	39(1)
		F (14)				
		F (15)				
		F (16)				

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for hals06. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

F (17)	7749 (2)	-553 (3)	1225 (1)	48 (1)	C (86)	7261 (5)	7600 (6)	-1413 (3)	52 (3)
F (18)	6623 (2)	-286 (3)	704 (1)	51 (1)	C (87)	7820 (4)	7862 (5)	-1151 (3)	42 (2)
F (19)	6130 (2)	1300 (3)	563 (1)	59 (2)	C (88)	7845 (4)	7607 (5)	-787 (3)	44 (2)
F (20)	6753 (2)	2587 (3)	957 (1)	48 (1)	C (89)	7596 (4)	7023 (5)	711 (3)	47 (2)
N (4)	8396 (3)	3096 (4)	2039 (2)	33 (2)	C (90)	7046 (5)	7486 (5)	838 (3)	51 (2)
N (5)	7884 (3)	2355 (4)	1530 (2)	28 (2)	C (91)	7072 (5)	7698 (5)	1216 (3)	47 (2)
N (6)	7578 (3)	1890 (4)	2165 (2)	27 (2)	C (92)	7634 (5)	7433 (6)	1469 (3)	53 (3)
B (2)	2406 (5)	2406 (5)	1928 (3)	32 (2)	C (93)	8184 (5)	6998 (5)	1355 (3)	49 (2)
C (39)	8607 (4)	3445 (4)	1713 (2)	26 (2)	C (94)	8148 (5)	6768 (6)	982 (3)	53 (3)
C (40)	8305 (4)	2992 (5)	1407 (2)	31 (2)	C (95)	6960 (4)	8839 (5)	-136 (2)	39 (2)
C (41)	8417 (4)	3199 (5)	1049 (3)	42 (2)	C (96)	6310 (4)	8668 (5)	-345 (3)	46 (2)
C (42)	8834 (4)	3895 (5)	1006 (3)	42 (2)	C (97)	5899 (4)	9328 (5)	-478 (2)	44 (2)
C (43)	9132 (4)	4339 (5)	1315 (2)	41 (2)	C (98)	6102 (4)	10170 (5)	-413 (2)	46 (2)
C (44)	9034 (4)	4129 (5)	1678 (2)	38 (2)	C (99)	6759 (4)	10327 (5)	-196 (2)	39 (2)
C (45)	8491 (4)	3497 (5)	2385 (2)	32 (2)	C (100)	7167 (4)	9654 (5)	-71 (2)	41 (2)
C (46)	9146 (4)	3526 (5)	2606 (2)	34 (2)	C (101)	7884 (4)	9612 (5)	165 (2)	40 (2)
C (47)	9240 (4)	3968 (5)	2947 (2)	39 (2)	C (102)	8369 (4)	10926 (5)	285 (2)	41 (2)
C (48)	8662 (4)	4280 (5)	3078 (3)	42 (2)	C (103)	9021 (4)	9877 (5)	485 (2)	44 (2)
C (49)	9017 (4)	4267 (5)	2859 (2)	37 (2)	C (104)	8151 (4)	9150 (5)	551 (2)	45 (2)
C (50)	7927 (4)	3868 (5)	2532 (2)	32 (2)	C (105)	8677 (4)	8527 (6)	423 (3)	49 (2)
C (51)	7578 (4)	1694 (5)	1295 (2)	36 (2)	C (106)	8034 (4)	10776 (5)	222 (2)	40 (2)
C (52)	7819 (4)	876 (5)	1359 (2)	33 (2)	C (107)	5579 (4)	10877 (5)	-559 (3)	72 (3)
C (53)	7506 (4)	339 (5)	1164 (2)	38 (2)	C (108)	5284 (5)	10754 (6)	-954 (3)	45 (2)
C (54)	6938 (4)	339 (5)	891 (3)	46 (2)	C (109)	5973 (5)	11721 (6)	-537 (3)	73 (3)
C (55)	6698 (5)	1153 (5)	819 (3)	48 (2)	C (110)	4987 (4)	10925 (5)	-325 (3)	47 (2)
C (56)	7004 (4)	1809 (5)	1027 (2)	38 (2)	C (111)	9589 (4)	10647 (5)	642 (3)	49 (2)
C (57)	7886 (4)	1502 (4)	2494 (2)	29 (2)	C (112)	9792 (6)	11089 (7)	320 (3)	94 (4)
C (58)	8603 (4)	1484 (5)	2652 (2)	33 (2)	C (113)	9308 (6)	11196 (7)	907 (3)	91 (4)
C (59)	8777 (4)	1042 (4)	2975 (2)	34 (2)	C (114)	10265 (5)	10268 (7)	841 (3)	90 (4)
C (60)	8260 (4)	607 (5)	3152 (2)	34 (2)					
C (61)	7548 (4)	626 (4)	2964 (2)	32 (2)					
C (62)	7360 (3)	1077 (4)	2664 (2)	26 (2)					
C (63)	6686 (4)	1219 (4)	2423 (2)	27 (2)					
C (64)	5993 (4)	982 (4)	2440 (2)	30 (2)					
C (65)	5440 (4)	1238 (5)	2172 (2)	35 (2)					
C (66)	5622 (4)	1746 (4)	1886 (2)	32 (2)					
C (67)	6308 (4)	1991 (4)	1856 (2)	31 (2)					
C (68)	6848 (4)	1711 (5)	2124 (2)	30 (2)					
C (69)	8505 (4)	80 (5)	3499 (2)	37 (2)					
C (70)	8900 (4)	645 (5)	3812 (2)	47 (2)					
C (71)	7892 (4)	-354 (6)	3657 (3)	57 (3)					
C (72)	9022 (4)	-592 (5)	3396 (2)	47 (2)					
C (73)	4652 (4)	1024 (5)	2188 (2)	33 (2)					
C (74)	4282 (4)	1807 (5)	2319 (2)	38 (2)					
C (75)	4565 (4)	325 (5)	2448 (2)	38 (2)					
F (21)	6208 (3)	6451 (3)	1801 (2)	41 (2)					
F (22)	6187 (3)	6888 (3)	-845 (2)	62 (2)					
F (23)	7250 (3)	7842 (3)	-1560 (1)	62 (2)					
F (24)	8347 (3)	8301 (3)	-1767 (2)	63 (2)					
F (25)	8404 (2)	7821 (3)	-1259 (1)	59 (2)					
F (26)	6484 (2)	7701 (3)	-546 (1)	53 (1)					
F (27)	6532 (3)	8116 (3)	597 (1)	57 (2)					
F (28)	7653 (3)	7654 (3)	1318 (1)	59 (2)					
F (29)	8721 (3)	6735 (3)	1823 (2)	63 (2)					
F (30)	8702 (3)	6363 (3)	1594 (2)	65 (2)					
N (7)	7339 (4)	6876 (4)	877 (2)	64 (2)					
N (8)	7563 (4)	6827 (4)	-301 (2)	42 (2)					
N (9)	7473 (3)	8281 (4)	342 (2)	43 (2)					
B (3)	7461 (5)	7382 (7)	46 (2)	46 (2)					
C (77)	7385 (5)	6037 (6)	31 (3)	53 (3)					
C (78)	7514 (4)	6009 (6)	-186 (3)	53 (3)					
C (79)	7579 (5)	5267 (6)	212 (3)	52 (3)					
C (80)	7520 (5)	4527 (7)	394 (3)	68 (3)					
C (81)	7400 (5)	4549 (7)	179 (3)	76 (3)					
C (82)	7322 (5)	5318 (6)	-209 (3)	60 (3)					
C (83)	7302 (4)	7125 (5)	-400 (3)	64 (3)					
C (84)	6752 (5)	6884 (6)	-670 (3)	41 (2)					
C (85)	6726 (5)	7130 (6)	-936 (3)	54 (3)					
			-1320 (3)	52 (3)					

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for hala06.

F(1)-C(8)	1.357(9)	F(18)-C(54)	1.314(9)
F(2)-C(9)	1.353(10)	F(19)-C(65)	1.347(10)
F(3)-C(10)	1.327(9)	F(20)-C(85)	1.353(8)
F(4)-C(11)	1.485(8)	N(4)-C(45)	1.404(9)
F(5)-C(12)	1.365(8)	N(4)-C(39)	1.415(9)
F(6)-C(14)	1.355(8)	N(4)-B(2)	1.438(10)
F(7)-C(15)	1.350(8)	N(5)-C(40)	1.411(9)
F(8)-C(16)	1.311(10)	N(5)-B(2)	1.457(11)
F(9)-C(17)	1.358(9)	N(6)-C(51)	1.438(9)
F(10)-C(18)	1.344(8)	N(6)-C(57)	1.403(9)
N(1)-C(7)	1.411(9)	N(6)-C(68)	1.404(8)
N(1)-C(1)	1.413(9)	N(6)-B(2)	1.435(11)
N(1)-B(1)	1.429(12)	C(39)-C(44)	1.386(9)
N(2)-C(2)	1.406(10)	C(39)-C(40)	1.387(10)
N(2)-C(13)	1.415(10)	C(40)-C(41)	1.389(10)
N(2)-B(1)	1.426(11)	C(41)-C(42)	1.395(10)
N(3)-C(30)	1.401(9)	C(42)-C(43)	1.386(11)
N(3)-C(19)	1.417(8)	C(43)-C(44)	1.400(11)
N(3)-B(1)	1.439(12)	C(45)-C(46)	1.391(10)
C(1)-C(6)	1.404(10)	C(46)-C(47)	1.396(10)
C(2)-C(3)	1.379(10)	C(47)-C(48)	1.372(11)
C(3)-C(4)	1.393(10)	C(48)-C(49)	1.399(11)
C(4)-C(5)	1.418(10)	C(49)-C(50)	1.342(11)
C(5)-C(6)	1.386(10)	C(51)-C(56)	1.375(10)
C(7)-C(8)	1.373(9)	C(52)-C(53)	1.405(10)
C(8)-C(9)	1.395(11)	C(53)-C(54)	1.370(10)
C(9)-C(10)	1.387(11)	C(54)-C(55)	1.403(11)
C(10)-C(11)	1.401(11)	C(55)-C(56)	1.381(11)
C(11)-C(12)	1.351(10)	C(57)-C(58)	1.405(9)
C(13)-C(18)	1.394(10)	C(58)-C(59)	1.420(10)
C(14)-C(15)	1.411(10)	C(59)-C(60)	1.373(10)
C(15)-C(16)	1.395(11)	C(60)-C(61)	1.430(10)
C(17)-C(18)	1.374(11)	C(61)-C(62)	1.406(9)
C(16)-C(17)	1.359(11)	C(62)-C(63)	1.379(10)
C(19)-C(20)	1.377(10)	C(63)-C(64)	1.466(10)
C(20)-C(21)	1.412(10)	C(64)-C(65)	1.539(11)
C(21)-C(22)	1.402(9)	C(65)-C(66)	1.380(9)
C(22)-C(23)	1.387(10)	C(66)-C(67)	1.394(10)
C(23)-C(31)	1.533(9)	C(67)-C(68)	1.401(10)
C(23)-C(24)	1.444(10)	C(68)-C(71)	1.544(10)
C(23)-C(25)	1.370(10)	C(69)-C(72)	1.390(10)
C(23)-C(26)	1.405(10)	C(69)-C(70)	1.535(11)
C(25)-C(27)	1.402(9)	C(70)-C(75)	1.543(10)
C(27)-C(28)	1.419(10)	C(73)-C(76)	1.564(11)
C(27)-C(35)	1.538(11)	C(73)-C(74)	1.496(10)
C(28)-C(29)	1.383(10)	C(73)-C(74)	1.527(11)
C(29)-C(30)	1.386(9)	F(21)-C(84)	1.552(10)
C(31)-C(33)	1.497(11)	F(22)-C(85)	1.512(10)
C(31)-C(32)	1.534(11)	F(23)-C(86)	1.344(10)
C(31)-C(34)	1.540(10)	F(24)-C(87)	1.350(9)
C(35)-C(38)	1.514(10)	F(25)-C(88)	1.329(9)
C(35)-C(36)	1.520(11)	F(26)-C(90)	1.331(10)
C(35)-C(37)	1.535(11)	F(27)-C(91)	1.320(9)
F(11)-C(46)	1.350(8)	F(28)-C(92)	1.318(9)
F(12)-C(47)	1.340(9)	F(29)-C(93)	1.338(10)
F(13)-C(48)	1.336(9)	F(30)-C(94)	1.338(10)
F(14)-C(49)	1.348(8)	N(7)-C(83)	1.391(10)
F(15)-C(50)	1.358(8)	N(7)-B(3)	1.416(10)
F(16)-C(52)	1.346(8)	N(8)-C(89)	1.452(12)
F(17)-C(53)	1.333(8)	N(8)-C(78)	1.371(10)
		N(8)-C(89)	1.399(10)
		N(8)-B(3)	1.431(13)
		N(9)-C(106)	1.414(9)
		N(9)-C(95)	1.420(10)

# Anhang

N(9)-B(3)	1.451(13)	F(2)-C(9)-C(10)	121.1(8)
C(77)-C(82)	1.391(12)	F(2)-C(9)-C(8)	119.3(8)
C(77)-C(78)	1.436(13)	C(10)-C(9)-C(8)	119.4(9)
C(78)-C(79)	1.364(12)	F(3)-C(10)-C(9)	120.6(8)
C(79)-C(80)	1.423(13)	F(3)-C(10)-C(11)	120.3(7)
C(80)-C(81)	1.398(15)	C(9)-C(10)-C(11)	119.0(8)
C(81)-C(82)	1.418(13)	F(4)-C(11)-C(12)	123.3(7)
C(82)-C(83)	1.375(12)	F(4)-C(11)-C(10)	117.8(7)
C(83)-C(84)	1.402(11)	C(12)-C(11)-C(10)	118.9(8)
C(84)-C(85)	1.441(12)	C(11)-C(12)-F(5)	117.5(7)
C(85)-C(86)	1.347(11)	C(11)-C(12)-C(7)	125.4(8)
C(86)-C(87)	1.391(12)	F(5)-C(12)-C(7)	117.0(7)
C(87)-C(88)	1.380(11)	C(18)-C(13)-C(14)	14.8(8)
C(88)-C(89)	1.399(12)	C(18)-C(13)-N(2)	123.3(7)
C(89)-C(90)	1.412(11)	C(14)-C(13)-N(2)	121.9(7)
C(90)-C(91)	1.412(12)	C(15)-C(14)-F(6)	121.0(7)
C(91)-C(92)	1.378(12)	C(15)-C(14)-C(13)	122.4(8)
C(92)-C(93)	1.368(11)	F(6)-C(14)-C(13)	116.5(7)
C(93)-C(94)	1.398(12)	C(14)-C(15)-F(7)	119.6(7)
C(94)-C(95)	1.381(11)	C(14)-C(15)-C(16)	121.6(8)
C(95)-C(96)	1.383(10)	F(7)-C(15)-C(16)	118.7(8)
C(96)-C(97)	1.345(11)	F(8)-C(16)-C(17)	122.6(8)
C(97)-C(98)	1.422(11)	F(8)-C(16)-C(15)	120.1(8)
C(98)-C(99)	1.404(10)	C(17)-C(16)-C(15)	117.2(9)
C(99)-C(100)	1.557(11)	F(9)-C(17)-C(18)	119.4(8)
C(100)-C(101)	1.375(10)	F(9)-C(17)-C(16)	119.0(7)
C(101)-C(102)	1.508(11)	C(16)-C(17)-C(18)	121.7(8)
C(102)-C(103)	1.387(10)	F(10)-C(18)-C(17)	119.7(7)
C(103)-C(104)	1.392(10)	F(10)-C(18)-C(13)	118.1(7)
C(104)-C(105)	1.405(10)	C(17)-C(18)-C(13)	122.2(8)
C(105)-C(106)	1.398(11)	C(20)-C(19)-C(24)	122.0(7)
C(106)-C(107)	1.569(11)	C(20)-C(19)-N(3)	128.8(7)
C(107)-C(108)	1.361(11)	C(24)-C(19)-N(3)	109.2(6)
C(108)-C(109)	1.395(11)	C(19)-C(20)-C(21)	117.5(7)
C(109)-C(110)	1.483(12)	C(22)-C(21)-C(20)	123.5(7)
C(110)-C(111)	1.501(11)	C(21)-C(22)-C(23)	116.9(7)
C(111)-C(112)	1.550(11)	C(21)-C(22)-C(31)	120.0(7)
C(112)-C(113)	1.463(13)	C(23)-C(22)-C(31)	122.9(7)
C(113)-C(114)	1.465(13)	C(24)-C(23)-C(22)	122.0(7)
C(114)-C(115)	1.514(12)	C(23)-C(24)-C(19)	118.1(7)
C(115)-C(116)	1.514(12)	C(23)-C(24)-C(25)	134.7(8)
C(7)-N(1)-C(1)	123.9(7)	C(19)-C(24)-C(25)	107.3(7)
C(7)-N(1)-B(1)	128.2(7)	C(26)-C(25)-C(30)	119.2(7)
C(1)-N(1)-B(1)	107.0(6)	C(26)-C(25)-C(24)	134.2(7)
C(2)-N(2)-C(13)	121.4(6)	C(30)-C(25)-C(24)	106.5(7)
C(2)-N(2)-B(1)	109.5(7)	C(25)-C(26)-C(27)	122.5(7)
C(13)-N(2)-B(1)	127.4(7)	C(26)-C(27)-C(28)	116.1(7)
C(30)-N(3)-C(19)	106.8(6)	C(28)-C(27)-C(35)	124.9(7)
C(30)-N(3)-B(1)	126.3(6)	C(29)-C(28)-C(27)	118.8(6)
N(2)-B(1)-N(1)	106.1(8)	C(28)-C(29)-C(30)	123.0(7)
N(2)-B(1)-N(3)	127.0(9)	C(29)-C(30)-N(3)	118.2(7)
N(1)-B(1)-N(3)	126.9(8)	C(29)-C(30)-C(25)	128.7(7)
C(2)-C(1)-C(6)	120.8(7)	N(3)-C(30)-C(25)	120.9(8)
C(2)-C(1)-N(1)	110.5(7)	C(33)-C(31)-C(22)	110.3(6)
C(6)-C(1)-N(1)	128.7(7)	C(33)-C(31)-C(32)	113.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)	122.2(8)	C(22)-C(31)-C(32)	107.2(7)
C(3)-C(2)-N(2)	106.9(7)	C(22)-C(31)-C(34)	111.4(6)
C(2)-C(3)-C(4)	117.0(7)	C(22)-C(31)-C(34)	108.8(7)
C(3)-C(4)-C(5)	122.4(8)	C(38)-C(35)-C(36)	107.1(6)
C(6)-C(5)-C(4)	118.7(8)	C(38)-C(35)-C(37)	109.3(6)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(8)	C(38)-C(35)-C(27)	108.8(7)
C(12)-C(7)-C(8)	115.0(7)	C(38)-C(35)-C(27)	110.2(7)
C(12)-C(7)-N(1)	122.0(7)	C(36)-C(35)-C(27)	112.1(6)
C(8)-C(7)-N(1)	122.9(7)	C(37)-C(35)-C(27)	108.6(6)
F(1)-C(8)-C(9)	118.7(7)	C(45)-N(4)-C(39)	123.2(6)
F(1)-C(8)-C(7)	119.2(7)	C(45)-N(4)-B(2)	127.4(7)
C(9)-C(8)-C(7)	122.1(8)	C(39)-N(4)-B(2)	107.6(7)

C (40)-N(5)-B(2)	108.2(6)	C (68)-C(63)-C(62)	106.5(6)
C (40)-N(5)-C(51)	123.5(7)	C (63)-C(64)-C(65)	121.3(7)
B (2)-N(5)-C(51)	127.3(7)	C (64)-C(65)-C(66)	117.0(7)
C (57)-N(6)-C(66)	106.9(6)	C (66)-C(65)-C(73)	123.3(7)
C (57)-N(6)-B(2)	126.5(6)	C (66)-C(65)-C(73)	119.7(7)
C (68)-N(6)-B(2)	126.6(6)	C (66)-C(67)-C(66)	123.7(7)
N (6)-B(2)-N(5)	126.8(7)	C (67)-C(68)-N(6)	117.7(7)
N (6)-B(2)-N(4)	126.8(9)	C (67)-C(68)-C(63)	129.1(7)
N (5)-B(2)-N(4)	106.4(7)	N (6)-C(68)-C(63)	120.4(7)
C (44)-C(39)-C(40)	121.9(7)	C (71)-C(69)-C(60)	110.3(6)
C (44)-C(39)-N(4)	129.0(7)	C (71)-C(69)-C(72)	113.4(6)
C (40)-C(39)-N(4)	109.2(6)	C (60)-C(69)-C(72)	108.1(7)
C (39)-C(40)-C(41)	121.8(7)	C (71)-C(69)-C(70)	108.6(7)
C (39)-C(40)-N(5)	108.6(7)	C (60)-C(69)-C(70)	107.9(7)
C (41)-C(40)-N(5)	129.6(7)	C (72)-C(69)-C(70)	109.6(7)
C (40)-C(41)-C(42)	117.4(8)	C (75)-C(73)-C(76)	109.1(6)
C (43)-C(42)-C(41)	120.0(8)	C (75)-C(73)-C(65)	108.4(6)
C (42)-C(43)-C(44)	123.2(8)	C (75)-C(73)-C(74)	112.6(6)
C (39)-C(44)-C(43)	115.7(8)	C (76)-C(73)-C(74)	109.7(6)
C (46)-C(45)-C(50)	115.9(8)	C (75)-C(73)-C(74)	108.8(7)
C (50)-C(45)-N(4)	122.1(7)	C (65)-C(73)-C(74)	108.2(6)
C (46)-C(45)-N(4)	122.0(7)	C (83)-N(7)-C(77)	123.7(7)
F (11)-C(46)-C(47)	119.6(7)	C (83)-N(7)-B(3)	128.4(8)
F (11)-C(46)-C(45)	118.3(8)	C (77)-N(7)-B(3)	107.0(8)
F (12)-C(47)-C(46)	122.1(8)	C (89)-N(8)-C(78)	127.5(8)
F (12)-C(47)-C(48)	119.6(8)	C (89)-N(8)-B(3)	127.6(8)
C (48)-C(47)-C(46)	119.9(7)	C (78)-N(8)-B(3)	109.2(8)
C (48)-C(47)-C(48)	120.4(8)	C (106)-N(9)-C(95)	106.2(6)
F (13)-C(48)-C(47)	121.4(7)	C (106)-N(9)-B(3)	126.0(7)
F (13)-C(48)-C(49)	119.8(8)	C (95)-N(9)-B(3)	127.6(7)
C (47)-C(48)-C(49)	118.7(9)	N (8)-B(3)-N(9)	126.6(9)
C (50)-C(49)-F(14)	120.7(7)	N (8)-B(3)-N(7)	107.2(9)
C (50)-C(49)-C(48)	120.4(8)	N (9)-B(3)-N(7)	126.3(10)
F (14)-C(49)-C(48)	118.8(8)	C (82)-C(77)-N(7)	129.3(10)
C (49)-C(50)-F(15)	122.3(7)	C (82)-C(77)-C(78)	121.8(9)
C (49)-C(50)-C(45)	117.9(7)	N (7)-C(77)-C(78)	108.9(8)
F (15)-C(50)-C(45)	117.0(7)	C (79)-C(78)-N(8)	131.8(10)
C (56)-C(51)-C(52)	117.0(7)	C (79)-C(78)-C(77)	120.5(9)
C (52)-C(51)-N(5)	122.7(7)	N (8)-C(78)-C(77)	107.7(8)
F (16)-C(52)-C(53)	120.1(7)	C (78)-C(79)-C(80)	118.3(11)
F (16)-C(52)-C(51)	119.3(7)	C (81)-C(80)-C(79)	121.5(10)
C (53)-C(52)-C(51)	118.4(7)	C (80)-C(81)-C(82)	120.5(11)
F (17)-C(53)-C(52)	121.3(7)	C (77)-C(82)-C(81)	117.3(11)
F (17)-C(53)-C(54)	118.3(7)	C (84)-C(83)-N(7)	122.3(8)
C (52)-C(53)-C(54)	120.4(8)	C (84)-C(83)-C(88)	117.0(9)
F (18)-C(54)-C(53)	121.4(8)	N (7)-C(83)-C(88)	120.6(8)
F (18)-C(54)-C(55)	120.5(8)	F (21)-C(84)-C(83)	120.6(9)
C (53)-C(54)-C(55)	118.1(8)	C (83)-C(84)-C(85)	117.0(8)
F (19)-C(55)-C(56)	118.8(8)	F (22)-C(85)-C(86)	122.3(9)
C (56)-C(55)-C(54)	120.9(9)	F (22)-C(85)-C(84)	119.3(8)
F (19)-C(55)-C(54)	118.9(7)	C (86)-C(85)-C(84)	117.5(9)
F (20)-C(56)-C(51)	120.9(9)	F (23)-C(86)-C(85)	119.2(9)
F (20)-C(56)-C(55)	119.8(7)	F (23)-C(86)-C(87)	118.7(8)
C (51)-C(56)-C(55)	121.3(8)	C (85)-C(86)-C(87)	122.0(10)
N (6)-C(57)-C(56)	128.8(7)	F (24)-C(87)-C(88)	120.9(8)
C (58)-C(57)-C(62)	110.4(6)	C (88)-C(87)-C(86)	119.4(9)
C (58)-C(57)-C(57)	120.7(7)	F (25)-C(88)-C(87)	118.5(8)
C (58)-C(59)-C(60)	122.7(7)	F (25)-C(88)-C(83)	119.9(9)
C (61)-C(60)-C(59)	118.1(7)	C (87)-C(88)-C(83)	121.7(8)
C (59)-C(60)-C(69)	122.3(7)	N (8)-C(89)-C(94)	123.6(9)
C (62)-C(61)-C(60)	119.4(6)	N (8)-C(89)-C(96)	120.3(8)
C (61)-C(62)-C(57)	120.2(7)	C (94)-C(89)-C(90)	116.0(10)
C (61)-C(62)-C(63)	120.3(7)	F (26)-C(90)-C(91)	119.7(8)
C (57)-C(62)-C(63)	133.8(7)	F (26)-C(90)-C(89)	119.0(9)
C (64)-C(63)-C(68)	105.8(7)	C (91)-C(90)-C(89)	121.3(9)
C (64)-C(63)-C(68)	119.8(7)	F (27)-C(91)-C(92)	122.2(9)
C (64)-C(63)-C(62)	133.6(7)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hal06. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \text{ h}^2 \text{ a}^*2 \text{ U11} + \dots + 2 \text{ h k a}^* \text{ b}^* \text{ U12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
F(1)	55 (3)	47 (3)	44 (4)	8 (2)	-14 (2)	13 (2)
F(2)	62 (3)	76 (4)	42 (4)	-7 (3)	-28 (3)	0 (3)
F(3)	54 (3)	48 (3)	51 (4)	-23 (3)	-1 (2)	-8 (2)
F(4)	61 (3)	36 (3)	40 (4)	-6 (2)	-3 (2)	0 (2)
F(5)	41 (3)	37 (3)	40 (4)	5 (2)	-3 (2)	0 (2)
F(6)	29 (2)	44 (3)	50 (4)	-1 (2)	1 (2)	-1 (2)
F(7)	45 (3)	51 (3)	54 (4)	-6 (3)	13 (2)	5 (2)
F(8)	66 (3)	50 (3)	43 (4)	-6 (3)	6 (2)	-6 (3)
F(9)	43 (3)	57 (3)	47 (4)	3 (3)	-18 (2)	-1 (2)
F(10)	31 (3)	49 (3)	60 (4)	-9 (3)	-1 (2)	1 (2)
N(1)	29 (4)	30 (4)	29 (5)	3 (3)	0 (3)	-2 (3)
N(2)	31 (4)	22 (4)	38 (5)	-4 (3)	1 (3)	-3 (3)
N(3)	33 (4)	31 (4)	19 (4)	7 (3)	1 (3)	-3 (3)
B(1)	29 (5)	26 (6)	59 (9)	-2 (5)	1 (5)	13 (4)
F(11)	28 (3)	44 (3)	64 (4)	-2 (2)	2 (2)	2 (2)
F(12)	41 (3)	54 (3)	46 (4)	3 (2)	-21 (2)	-8 (2)
F(13)	61 (3)	47 (3)	47 (4)	-7 (3)	6 (2)	-8 (2)
F(14)	47 (3)	51 (3)	47 (4)	-9 (2)	12 (2)	2 (2)
F(15)	31 (2)	47 (3)	34 (3)	-2 (2)	0 (2)	-2 (2)
F(16)	42 (3)	43 (3)	28 (3)	6 (2)	-7 (2)	3 (2)
F(17)	59 (3)	33 (3)	47 (4)	-4 (2)	-2 (2)	4 (2)
F(18)	60 (3)	48 (3)	43 (4)	-16 (3)	-4 (2)	-10 (2)
F(19)	60 (3)	68 (4)	42 (4)	-8 (3)	-21 (3)	3 (3)
F(20)	47 (3)	49 (3)	45 (4)	5 (2)	-7 (2)	9 (2)
N(4)	26 (4)	36 (4)	36 (5)	-1 (3)	3 (3)	-2 (3)
N(5)	27 (4)	38 (4)	16 (5)	-1 (3)	-5 (3)	1 (3)
N(6)	29 (4)	31 (4)	20 (4)	7 (3)	0 (3)	-3 (3)
B(2)	31 (5)	26 (5)	35 (8)	-7 (5)	-7 (4)	4 (4)
F(21)	69 (4)	51 (3)	62 (4)	8 (3)	-2 (3)	-15 (3)
F(22)	84 (4)	60 (3)	33 (4)	3 (3)	-21 (3)	-18 (3)
F(23)	95 (4)	52 (3)	39 (4)	11 (3)	-7 (3)	5 (3)
F(24)	67 (4)	65 (4)	45 (4)	10 (3)	9 (3)	-2 (3)
F(25)	59 (3)	61 (3)	37 (4)	3 (3)	-7 (2)	-2 (3)
F(26)	63 (3)	56 (3)	46 (4)	-10 (3)	-12 (3)	5 (3)
F(27)	76 (4)	61 (4)	42 (4)	-8 (3)	8 (3)	7 (3)
F(28)	100 (4)	52 (3)	36 (4)	-9 (3)	2 (3)	-6 (3)
F(29)	84 (4)	56 (3)	48 (4)	-3 (3)	-18 (3)	10 (3)
F(30)	68 (4)	63 (4)	59 (4)	-6 (3)	0 (3)	14 (3)
N(7)	65 (5)	32 (4)	23 (5)	7 (4)	-16 (3)	-5 (3)
N(8)	72 (5)	33 (4)	19 (5)	-2 (4)	-10 (3)	1 (4)
N(9)	42 (4)	34 (5)	58 (6)	-1 (4)	-2 (4)	6 (3)
B(3)	52 (7)	53 (8)	49 (10)	-15 (7)	-7 (5)	-2 (6)

F(27)-C(91)-C(90)
C(92)-C(91)-C(90)
F(28)-C(92)-C(93)
C(93)-C(92)-C(93)
F(29)-C(93)-C(91)
C(91)-C(93)-C(91)
F(25)-C(95)-C(92)
C(95)-C(95)-C(92)
F(23)-C(93)-C(94)
C(94)-C(93)-C(94)
F(30)-C(94)-C(93)
C(93)-C(94)-C(93)
F(96)-C(95)-C(100)
C(96)-C(95)-C(100)
C(100)-C(95)-M(9)
C(97)-C(98)-C(97)
C(99)-C(98)-C(97)
C(99)-C(98)-C(107)
C(107)-C(98)-C(107)
C(100)-C(99)-C(98)
C(99)-C(100)-C(95)
C(95)-C(100)-C(101)
C(106)-C(101)-C(102)
C(106)-C(101)-C(100)
C(102)-C(101)-C(100)
C(101)-C(102)-C(103)
C(104)-C(103)-C(102)
C(104)-C(103)-C(111)
C(102)-C(103)-C(111)
C(105)-C(104)-C(103)
C(104)-C(105)-C(106)
C(101)-C(106)-M(9)
C(105)-C(106)-M(9)
C(108)-C(107)-C(110)
C(108)-C(107)-C(109)
C(110)-C(107)-C(109)
C(108)-C(107)-C(98)
C(110)-C(107)-C(98)
C(109)-C(107)-C(98)
C(113)-C(111)-C(112)
C(113)-C(111)-C(114)
C(112)-C(111)-C(114)
C(113)-C(111)-C(103)
C(112)-C(111)-C(103)
C(114)-C(111)-C(103)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^{-4}$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for hals06.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	766	356	3060	38
H(4)	576	-75	3655	45
H(5)	993	713	4188	44
H(6)	1682	1903	4123	46
H(20)	3563	2564	3366	40
H(21)	4738	2975	3336	39
H(23)	4137	4203	2380	35
H(26)	2838	4475	1891	35
H(28)	788	3762	1892	38
H(29)	1073	4198	242	38
H(32A)	5234	4174	3231	70
H(32B)	5713	3544	3401	70
H(32C)	5507	4504	3554	70
H(33A)	5212	4517	2369	72
H(33B)	5968	4661	2611	72
H(33C)	5266	5097	2729	72
H(34A)	5478	2969	2455	61
H(34B)	5695	2634	2869	61
H(34C)	6217	3244	2688	61
H(36A)	2498	4755	1282	89
H(36B)	2365	5551	1526	89
H(36C)	1966	5408	1111	89
H(37A)	1518	3715	1122	71
H(37B)	1015	4456	953	71
H(37C)	767	3863	1265	71
H(38A)	598	5099	1660	71
H(38B)	829	5677	1339	71
H(38C)	1231	5754	1754	71
H(41)	8218	842	842	51
H(42)	8913	4066	765	50
H(43)	9418	4808	1279	49
H(44)	9246	4437	1887	45
H(58)	8956	1768	2539	40
H(59)	9261	1026	3084	41
H(61)	7196	328	3092	38
H(64)	5890	637	2637	36
H(66)	5251	1933	1703	38
H(67)	6408	2338	1659	37
H(70A)	9053	309	4033	71
H(70B)	8578	1062	3874	71
H(70C)	9317	897	3724	71
H(71A)	8081	-675	3877	86
H(71B)	7645	-726	3469	86
H(71C)	7557	63	3725	86
H(72A)	9182	-932	3615	70
H(72B)	9433	-327	3309	70
H(72C)	8778	-945	3199	70
H(74A)	4519	1975	2564	57
H(74B)	3782	1661	2335	57
H(74C)	4310	2259	2142	57
H(75A)	4795	470	2698	58
H(75B)	4785	-177	2363	58
H(75C)	4058	225	2455	58
H(76A)	3794	643	1813	62
H(76B)	299	299	1713	62
H(76C)	4319	1247	1630	62
H(79)	7662	5245	658	82
H(80)	7564	4006	302	91
H(81)	7370	4046	-346	96
H(82)	7231	5342	-663	77

H(96)	6154	8134	-395	55
H(97)	5454	9214	-622	53
H(99)	6916	10877	-139	46
H(102)	8264	10796	250	49
H(104)	9593	8966	685	54
H(105)	8781	7957	470	59
H(10A)	5674	10729	-1105	109
H(10B)	4969	11217	-1038	109
H(10C)	5015	10234	-981	109
H(10D)	6171	11835	-279	110
H(10E)	5639	12162	-628	110
H(10F)	6360	11699	-690	110
H(11A)	5186	11020	-65	71
H(11B)	4720	10403	-345	71
H(11C)	4668	11384	-412	71
H(11D)	9978	10692	153	140
H(11E)	10152	11500	403	140
H(11F)	9374	11369	188	140
H(11G)	8993	10870	118	137
H(11H)	8678	11471	786	137
H(11I)	9666	8615	895	137
H(11J)	10157	9961	1053	135
H(11K)	10608	10708	919	135
H(11L)	10468	9888	672	135

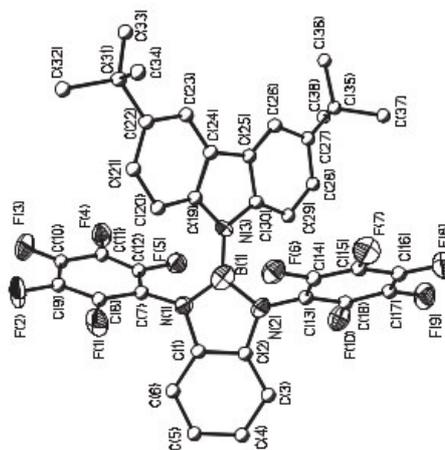


Table 1. Crystal data and structure refinement for halal9.

Identification code	halal9
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C42 H30 B F10 N3 S
Formula weight	809.56
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 12.9805(4) Å alpha = 90 deg. b = 23.2787(10) Å beta = 98.854(2) deg. c = 12.7744(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	3814.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.410 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.169 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1656
Crystal size, colour and habit	0.08 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup> , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.18 to 25.00 deg.
Index ranges	-15<h<15, -27<k<27, -15<l<15
Reflections collected / unique	44982 / 6692 [R(int) = 0.113]
Completeness to theta = 25.00	99.6%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9899 and 0.9866
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6692 / 0 / 520
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.009
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1028 [4014]
R indices (all data)	R1 = 0.1103, wR2 = 0.1230
Largest diff. peak and hole	0.242 and -0.240 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for halal9. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1664(1)	1359(1)	5405(1)	31(1)
F(1)	3874(1)	2756(1)	6535(1)	41(1)
F(2)	5282(1)	2034(1)	7608(2)	48(1)
F(3)	5641(1)	994(1)	6779(2)	55(1)
F(4)	4695(2)	710(1)	4804(2)	54(1)
F(5)	3390(1)	1459(1)	3672(2)	44(1)
F(6)	660(1)	2484(1)	1593(1)	40(1)
F(7)	-1356(1)	2572(1)	661(2)	43(1)
F(8)	-2771(1)	3068(1)	1710(2)	57(1)
F(9)	-2189(2)	3477(1)	3709(2)	59(1)
F(10)	-168(1)	3429(1)	4612(2)	49(1)
N(1)	2829(2)	2492(1)	4511(2)	28(1)
N(2)	1334(2)	2880(1)	3625(2)	29(1)
N(3)	485(2)	478(1)	5948(2)	26(1)
B(1)	1734(3)	2377(2)	4209(3)	30(1)
C(1)	3066(2)	3044(1)	4138(2)	28(1)
C(2)	2147(2)	3279(1)	3595(2)	28(1)
C(3)	2140(2)	3817(1)	3151(2)	30(1)
C(4)	3071(2)	4118(1)	3250(2)	34(1)
C(5)	3982(2)	3538(1)	3787(3)	34(1)
C(6)	3992(2)	3538(1)	4245(3)	31(1)
C(7)	3595(2)	2129(1)	5075(2)	23(1)
C(8)	4086(2)	2261(1)	6088(3)	32(1)
C(9)	4794(2)	1888(2)	6650(3)	37(1)
C(10)	4985(2)	1366(1)	6220(3)	39(1)
C(11)	4513(2)	1222(1)	5224(3)	38(1)
C(12)	3840(2)	1607(1)	4646(3)	32(1)
C(13)	299(2)	2969(1)	3111(3)	30(1)
C(14)	-27(2)	2753(1)	2108(3)	32(1)
C(15)	-1060(2)	2781(1)	1629(3)	36(1)
C(16)	-1772(2)	3031(1)	2183(3)	39(1)
C(17)	-1481(2)	3243(1)	3176(3)	40(1)
C(18)	-445(2)	3220(1)	3631(3)	35(1)
C(19)	1106(2)	1858(1)	4487(2)	30(1)
C(20)	79(2)	1718(1)	4176(2)	30(1)
C(21)	-256(2)	1216(1)	4635(2)	28(1)
C(22)	528(2)	968(1)	5315(2)	26(1)
C(23)	1326(2)	97(1)	6265(2)	27(1)
C(24)	2225(2)	10(1)	5837(2)	28(1)
C(25)	2898(2)	-412(1)	6274(2)	29(1)
C(26)	2702(2)	-759(1)	7128(2)	29(1)
C(27)	1788(2)	-666(1)	7534(2)	29(1)
C(28)	1089(2)	-243(1)	7097(2)	26(1)
C(29)	55(2)	-78(1)	7299(2)	26(1)
C(30)	-573(2)	-266(1)	8014(2)	28(1)
C(31)	-1554(2)	-23(1)	8024(2)	27(1)
C(32)	-1872(2)	407(1)	7285(2)	29(1)
C(33)	-1270(2)	608(1)	6559(2)	28(1)
C(34)	-293(2)	584(1)	6581(2)	26(1)
C(35)	3489(2)	-1228(1)	7553(3)	35(1)
C(36)	4551(2)	-954(2)	7915(3)	55(1)
C(37)	3564(3)	-1660(2)	6654(3)	55(1)
C(38)	3161(3)	-1552(2)	8480(3)	50(1)
C(39)	-2205(2)	-209(1)	8668(3)	33(1)
C(40)	-1617(2)	-35(2)	9957(2)	40(1)
C(41)	-2354(2)	-861(1)	8838(3)	38(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for halal19.

c (42) -3275 (2) 75 (2) 8725 (3) 44 (1)

S (1)-C (22)	1.721 (3)
S (1)-C (19)	1.729 (3)
F (1)-C (8)	1.335 (3)
F (2)-C (9)	1.332 (4)
F (3)-C (10)	1.341 (3)
F (4)-C (11)	1.343 (4)
F (5)-C (12)	1.336 (4)
F (6)-C (14)	1.342 (4)
F (7)-C (15)	1.330 (4)
F (8)-C (16)	1.347 (3)
F (9)-C (17)	1.341 (4)
F (10)-C (18)	1.340 (4)
N (1)-C (7)	1.415 (4)
N (1)-B (1)	1.421 (4)
N (1)-C (1)	1.440 (4)
N (2)-C (2)	1.411 (4)
N (2)-C (13)	1.417 (4)
N (2)-B (1)	1.441 (4)
N (3)-C (22)	1.405 (4)
N (3)-C (34)	1.412 (4)
N (3)-C (23)	1.416 (4)
B (1)-C (13)	1.550 (5)
C (1)-C (6)	1.371 (4)
C (1)-C (2)	1.397 (4)
C (2)-C (3)	1.375 (4)
C (3)-C (4)	1.386 (4)
C (3)-H (3)	0.9500
C (4)-C (5)	1.386 (4)
C (4)-H (4)	0.9500
C (5)-C (6)	1.394 (4)
C (5)-H (5)	0.9500
C (6)-H (6)	0.9500
C (7)-C (8)	1.386 (4)
C (7)-C (12)	1.390 (4)
C (8)-C (9)	1.382 (4)
C (9)-C (10)	1.372 (5)
C (10)-C (11)	1.366 (5)
C (11)-C (12)	1.382 (4)
C (13)-C (14)	1.380 (4)
C (13)-C (18)	1.383 (5)
C (14)-C (15)	1.388 (4)
C (15)-C (16)	1.376 (5)
C (16)-C (17)	1.360 (5)
C (17)-C (18)	1.382 (5)
C (19)-C (20)	1.370 (4)
C (20)-C (21)	1.407 (4)
C (20)-H (20)	0.9500
C (21)-C (22)	1.361 (4)
C (21)-H (21)	0.9500
C (23)-C (24)	1.378 (4)
C (23)-C (28)	1.397 (4)
C (24)-C (25)	1.375 (4)
C (24)-H (24)	0.9500
C (25)-C (26)	1.412 (4)
C (25)-H (25)	0.9500
C (26)-C (27)	1.383 (4)
C (26)-C (35)	1.535 (4)
C (27)-C (28)	1.395 (4)
C (27)-H (27)	0.9500
C (28)-C (29)	1.457 (4)
C (29)-C (30)	1.386 (4)
C (29)-C (34)	1.405 (4)
C (30)-C (31)	1.395 (4)



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for hals19. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \text{p}1^2 [ \text{h}^2 \text{a}^*2 \text{U}11 + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U}12 ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(31)-C(30)-H(30)	119.7					
C(32)-C(31)-C(30)	117.5(3)					
C(32)-C(31)-C(39)	122.7(3)					
C(30)-C(31)-C(39)	119.7(3)					
C(33)-C(32)-C(31)	123.9(3)					
C(33)-C(32)-H(32)	118.1					
C(31)-C(32)-H(32)	117.2(3)					
C(32)-C(33)-C(34)	121.4					
C(32)-C(33)-H(33)	121.4					
C(34)-C(33)-H(33)	120.9(3)					
C(33)-C(34)-C(29)	130.1(3)					
C(33)-C(34)-N(3)	109.0(2)					
C(29)-C(34)-N(3)	109.0(2)					
C(38)-C(35)-C(36)	108.6(3)					
C(38)-C(35)-C(26)	112.2(3)					
C(36)-C(35)-C(26)	109.4(3)					
C(38)-C(35)-C(37)	108.3(3)					
C(36)-C(35)-C(37)	110.0(3)					
C(26)-C(35)-C(37)	108.4(3)					
C(35)-C(36)-H(36A)	109.5					
C(35)-C(36)-H(36B)	109.5					
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5					
C(35)-C(36)-H(36C)	109.5					
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5					
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5					
C(35)-C(37)-H(37A)	109.5					
C(35)-C(37)-H(37B)	109.5					
H(37A)-C(37)-H(37B)	109.5					
C(35)-C(37)-H(37C)	109.5					
H(37A)-C(37)-H(37C)	109.5					
H(37B)-C(37)-H(37C)	109.5					
C(35)-C(38)-H(38A)	109.5					
C(35)-C(38)-H(38B)	109.5					
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5					
C(35)-C(38)-H(38C)	109.5					
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5					
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5					
C(42)-C(39)-C(41)	112.7(3)					
C(42)-C(39)-C(31)	110.1(3)					
C(41)-C(39)-C(31)	108.1(3)					
C(42)-C(39)-C(40)	108.1(3)					
C(41)-C(39)-C(40)	108.2(2)					
C(31)-C(39)-C(40)	109.5					
C(39)-C(40)-H(40A)	109.5					
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5					
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5					
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5					
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5					
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5					
C(39)-C(41)-H(41A)	109.5					
C(39)-C(41)-H(41B)	109.5					
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5					
C(39)-C(41)-H(41C)	109.5					
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5					
C(39)-C(42)-H(42A)	109.5					
C(39)-C(42)-H(42B)	109.5					
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5					
C(39)-C(42)-H(42C)	109.5					
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5					
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5					

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 1. Crystal data and structure refinement for halal7.

Identification code	halal7
Measurement device	Bruker AXS X8 Prospector Ultra with APEX II
Empirical formula	C34 H22 B2 F10 N4
Formula weight	698.18
Temperature	100 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 8.6356(3) Å alpha = 102.8230(17) deg. b = 12.0927(5) Å beta = 91.6271(13) deg. c = 15.2734(5) Å gamma = 93.3910(15) deg.
Volume	1551.05(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.495 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.138 mm <sup>-1</sup>
F(000)	708
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.26 x 0.11 mm <sup>3</sup> , colourless plate
Theta range for data collection	2.97 to 67.00 deg.
Index ranges	-10<h<=10, -14<k<=14, 0<l<=18
Reflections collected / unique	14335 / 11776 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 67.00	97.7%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8850 and 0.7264
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11776 / 0 / 540
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0961 [11033]
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0989
Largest diff. peak and hole	0.261 and -0.232 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	twinned crystal, BASF 0.45135, reflections of both domains were used (HKLIF 5) Rotated from first domain by 2.5 degrees about reciprocal axis -0.055 1.000 0.130 and real axis 0.002 1.000 0.249 Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for halal7. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
F(1)	3660(1)	4712(1)	2655(1)	32(1)
F(2)	3016(1)	5400(1)	1141(1)	37(1)
F(3)	5321(1)	6314(1)	291(1)	41(1)
F(4)	8302(1)	6451(1)	936(1)	42(1)
F(5)	8984(1)	5714(1)	2439(1)	36(1)
F(6)	5511(1)	3246(1)	5935(1)	43(1)
F(7)	5494(1)	1293(1)	6406(1)	59(1)
F(8)	7055(1)	-475(1)	5507(1)	68(1)
F(9)	8552(1)	-288(1)	4004(1)	62(1)
F(10)	8512(1)	1637(1)	3405(1)	38(1)
N(1)	2040(1)	-75(1)	-154(1)	25(1)
N(2)	2442(1)	-1209(1)	841(1)	25(1)
N(3)	6696(1)	4714(1)	3328(1)	27(1)
N(4)	6943(1)	3491(1)	4259(1)	28(1)
B(1)	2707(1)	-74(1)	713(1)	25(1)
B(2)	6350(1)	3556(1)	3384(1)	27(1)
C(1)	1375(1)	-1166(1)	-526(1)	25(1)
C(2)	1641(1)	-1865(1)	73(1)	26(1)
C(3)	1107(1)	-3003(1)	-129(1)	30(1)
C(4)	247(1)	-3416(1)	-932(1)	33(1)
C(5)	-61(1)	-2715(1)	-1512(1)	34(1)
C(6)	512(1)	-1583(1)	-1326(1)	30(1)
C(7)	1900(1)	804(1)	-616(1)	28(1)
C(8)	3017(1)	804(1)	-1373(1)	32(1)
C(9)	2823(1)	-1692(1)	1606(1)	30(1)
C(10)	1435(1)	-1850(1)	2168(1)	39(1)
C(11)	3618(1)	923(1)	1400(1)	25(1)
C(12)	4780(1)	1619(1)	1130(1)	25(1)
C(13)	5672(1)	2442(1)	1749(1)	25(1)
C(14)	5435(1)	2609(1)	2673(1)	26(1)
C(15)	4260(1)	1928(1)	2945(1)	28(1)
C(16)	3372(1)	1108(1)	2324(1)	27(1)
C(17)	7435(1)	5323(1)	4145(1)	28(1)
C(18)	7583(1)	4580(1)	4716(1)	28(1)
C(19)	8276(1)	4944(1)	5569(1)	33(1)
C(20)	8792(1)	6085(1)	5836(1)	37(1)
C(21)	8617(1)	6828(1)	5275(1)	36(1)
C(22)	7945(1)	6462(1)	4414(1)	32(1)
C(23)	6347(1)	5137(1)	2594(1)	27(1)
C(24)	4825(1)	5137(1)	2246(1)	27(1)
C(25)	4484(1)	5497(1)	1473(1)	30(1)
C(26)	5652(1)	5956(1)	1037(1)	32(1)
C(27)	7165(1)	6033(1)	1373(1)	32(1)
C(28)	7499(1)	5656(1)	2140(1)	30(1)
C(29)	7008(1)	2508(1)	4602(1)	29(1)
C(30)	6272(1)	2387(1)	5375(1)	34(1)
C(31)	6273(1)	1392(1)	5677(1)	43(1)
C(32)	7038(2)	492(1)	5214(1)	47(1)
C(33)	7792(1)	585(1)	4450(1)	43(1)
C(34)	7770(1)	1578(1)	4149(1)	33(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for halal7.

F(1)-C(24)	1.3356(11)	C(21)-C(22)	1.3891(15)
F(2)-C(25)	1.3408(11)	C(21)-H(21)	0.980(13)
F(3)-C(26)	1.3352(11)	C(22)-H(22)	0.974(12)
F(4)-C(27)	1.3394(11)	C(23)-C(28)	1.3905(14)
F(5)-C(28)	1.3412(11)	C(23)-C(24)	1.3958(13)
F(6)-C(30)	1.3382(12)	C(24)-C(25)	1.3761(14)
F(7)-C(31)	1.3407(13)	C(25)-C(26)	1.3797(14)
F(8)-C(32)	1.3424(14)	C(26)-C(27)	1.3604(15)
F(9)-C(33)	1.3405(13)	C(29)-C(30)	1.3887(14)
F(10)-C(34)	1.3342(12)	C(30)-C(31)	1.3942(14)
N(1)-C(1)	1.3966(11)	C(31)-C(32)	1.3803(16)
N(1)-B(1)	1.4297(13)	C(32)-C(33)	1.3747(18)
N(1)-C(7)	1.4599(12)	C(33)-C(34)	1.3792(16)
N(2)-C(2)	1.3995(11)	C(1)-N(1)-B(1)	108.14(8)
N(2)-B(1)	1.4355(13)	C(1)-N(1)-C(7)	121.30(8)
N(2)-C(9)	1.4555(12)	B(1)-N(1)-C(7)	130.42(8)
N(3)-C(23)	1.4034(13)	C(2)-N(2)-B(1)	108.09(8)
N(3)-C(17)	1.4138(12)	C(2)-N(2)-C(9)	121.23(7)
N(3)-B(2)	1.4364(13)	B(1)-N(2)-C(9)	130.65(8)
N(4)-C(29)	1.4042(13)	C(23)-N(3)-C(17)	124.40(8)
N(4)-C(18)	1.4185(12)	C(23)-N(3)-B(2)	126.46(8)
N(4)-B(2)	1.4379(13)	C(17)-N(3)-B(2)	109.13(8)
B(1)-C(11)	1.5654(13)	C(29)-N(4)-C(18)	124.01(8)
B(2)-C(14)	1.5515(13)	C(29)-N(4)-B(2)	126.79(8)
C(1)-C(6)	1.3900(13)	C(18)-N(4)-B(2)	109.03(8)
C(1)-C(2)	1.4005(14)	N(1)-B(1)-N(2)	106.44(8)
C(2)-C(3)	1.3900(13)	N(1)-B(1)-C(11)	128.76(9)
C(3)-C(4)	1.3923(14)	N(2)-B(1)-C(11)	124.76(9)
C(3)-H(3)	0.961(12)	N(3)-B(2)-N(4)	105.15(8)
C(4)-C(5)	1.3857(16)	N(3)-B(2)-C(14)	126.85(9)
C(4)-H(4)	0.994(12)	N(4)-B(2)-C(14)	127.88(9)
C(5)-C(6)	1.3924(14)	C(6)-C(1)-N(1)	130.42(9)
C(5)-H(5)	0.953(13)	C(6)-C(1)-C(2)	120.66(9)
C(6)-H(6)	0.968(12)	N(1)-C(1)-C(2)	108.86(8)
C(7)-C(8)	1.5206(14)	C(3)-C(2)-N(2)	130.38(9)
C(7)-H(7A)	0.976(11)	C(3)-C(2)-C(1)	121.17(9)
C(8)-H(8A)	0.983(13)	N(2)-C(2)-C(1)	108.44(8)
C(8)-H(8B)	0.971(14)	C(2)-C(3)-C(4)	117.79(10)
C(8)-H(8C)	0.983(13)	C(2)-C(3)-H(3)	121.6(7)
C(9)-C(10)	1.5213(15)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6(7)
C(9)-H(9B)	0.979(11)	C(5)-C(4)-C(3)	121.04(9)
C(9)-H(9A)	0.964(11)	C(5)-C(4)-H(4)	120.7(7)
C(10)-H(10A)	1.008(13)	C(3)-C(4)-H(4)	118.3(7)
C(10)-H(10B)	0.998(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.39(9)
C(10)-H(10C)	1.4008(13)	C(4)-C(5)-H(5)	119.1(8)
C(11)-C(12)	1.4041(13)	C(6)-C(5)-H(5)	119.5(8)
C(12)-C(13)	1.3883(13)	C(11)-C(6)-C(5)	117.87(10)
C(12)-H(12)	0.942(11)	C(11)-C(6)-H(6)	123.0(6)
C(13)-C(14)	1.4020(13)	C(5)-C(6)-H(6)	119.1(6)
C(13)-H(13)	0.958(11)	N(1)-C(7)-C(8)	112.82(8)
C(14)-C(15)	1.3998(13)	N(1)-C(7)-H(7B)	107.7(6)
C(15)-C(16)	1.3860(13)	N(1)-C(7)-H(7A)	109.7(6)
C(15)-H(15)	0.954(11)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.2(6)
C(16)-H(16)	0.959(11)	H(7B)-C(7)-H(7A)	107.6(8)
C(17)-C(22)	1.3885(13)	C(7)-C(8)-H(8A)	112.0(7)
C(18)-C(19)	1.3918(14)	C(7)-C(8)-H(8B)	113.2(7)
C(19)-C(20)	1.3846(14)	H(8A)-C(8)-H(8B)	105.5(10)
C(19)-H(19)	1.3913(15)	C(7)-C(8)-H(8C)	109.7(7)
C(20)-C(21)	1.3831(17)	H(8A)-C(8)-H(8C)	108.9(10)
C(20)-H(20)	0.987(12)	H(8B)-C(8)-H(8C)	107.3(10)
		N(2)-C(9)-C(10)	113.23(8)
		N(2)-C(9)-H(9B)	106.9(6)
		C(10)-C(9)-H(9B)	111.6(6)

M(2)-C(9)-H(9A)	108.3(7)
C(10)-C(9)-H(9A)	111.0(7)
H(9B)-C(9)-H(9A)	105.5(9)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.6(7)
C(9)-C(10)-H(10B)	111.1(8)
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.2(11)
C(9)-C(10)-H(10C)	112.7(8)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.2(10)
H(10B)-C(10)-H(10C)	105.0(11)
C(12)-C(11)-C(16)	117.06(8)
C(12)-C(11)-B(1)	121.79(8)
C(13)-C(12)-C(11)	121.01(8)
C(13)-C(12)-H(12)	121.61(9)
C(11)-C(12)-H(12)	118.6(6)
C(12)-C(13)-C(14)	119.7(6)
C(12)-C(13)-H(13)	120.99(9)
C(14)-C(13)-H(13)	119.0(6)
C(15)-C(14)-C(13)	120.0(6)
C(15)-C(14)-B(2)	117.66(8)
C(13)-C(14)-B(2)	119.54(8)
C(16)-C(15)-C(14)	122.70(9)
C(16)-C(15)-H(15)	121.14(9)
C(14)-C(15)-H(15)	119.2(6)
C(15)-C(16)-C(11)	119.6(6)
C(15)-C(16)-H(16)	121.53(9)
C(11)-C(16)-H(16)	118.2(6)
C(22)-C(17)-C(18)	120.2(6)
C(22)-C(17)-N(3)	121.37(9)
C(18)-C(17)-N(3)	130.14(9)
C(19)-C(18)-C(17)	108.47(8)
C(19)-C(18)-N(4)	121.25(9)
C(17)-C(18)-N(4)	130.56(10)
C(18)-C(19)-C(20)	108.19(8)
C(18)-C(19)-H(19)	117.31(10)
C(20)-C(19)-H(19)	122.0(7)
C(21)-C(20)-C(19)	120.7(7)
C(21)-C(20)-H(20)	121.44(10)
C(19)-C(20)-H(20)	122.1(7)
C(20)-C(21)-C(22)	116.4(7)
C(20)-C(21)-H(21)	121.42(10)
C(22)-C(21)-H(21)	120.8(8)
C(21)-C(22)-C(17)	117.7(8)
C(21)-C(22)-H(22)	117.20(10)
C(17)-C(22)-H(22)	122.1(7)
C(28)-C(23)-C(24)	120.7(7)
C(28)-C(23)-N(3)	117.06(9)
F(1)-C(24)-C(25)	121.93(9)
F(1)-C(24)-C(23)	120.82(8)
C(25)-C(24)-C(23)	118.32(8)
F(2)-C(25)-C(24)	120.13(9)
F(2)-C(25)-C(23)	121.54(9)
C(24)-C(25)-C(23)	120.00(9)
F(3)-C(26)-C(25)	119.88(9)
F(3)-C(26)-C(27)	120.11(9)
C(25)-C(26)-C(27)	120.16(9)
F(4)-C(27)-C(26)	120.27(9)
F(4)-C(27)-C(28)	119.57(9)
C(28)-C(27)-C(26)	120.51(9)
F(5)-C(28)-C(27)	119.52(9)
F(5)-C(28)-C(23)	119.95(9)
C(27)-C(28)-C(23)	118.72(9)
C(30)-C(29)-C(34)	119.51(9)
C(30)-C(29)-N(4)	121.74(9)
C(34)-C(29)-N(4)	116.66(9)
F(6)-C(30)-C(31)	122.51(9)
F(6)-C(30)-C(29)	120.77(9)
F(6)-C(30)-C(31)	118.59(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

F(6)-C(30)-C(29)	119.46(9)
C(31)-C(30)-C(29)	121.94(10)
F(7)-C(31)-C(32)	120.07(11)
F(7)-C(31)-C(30)	120.05(11)
C(32)-C(31)-C(30)	119.86(10)
F(8)-C(32)-C(33)	119.93(12)
F(8)-C(32)-C(31)	120.25(11)
C(33)-C(32)-C(31)	119.82(10)
F(9)-C(33)-C(32)	119.85(10)
F(9)-C(33)-C(34)	120.26(11)
C(32)-C(33)-C(34)	119.88(10)
F(10)-C(34)-C(33)	118.24(9)
F(10)-C(34)-C(29)	119.92(9)
C(33)-C(34)-C(29)	121.84(10)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for hals17. 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
F(1)	29(1)	31(1)	36(1)	8(1)	3(1)	-1(1)
F(2)	34(1)	34(1)	44(1)	11(1)	-10(1)	-1(1)
F(3)	55(1)	38(1)	33(1)	13(1)	-3(1)	-2(1)
F(4)	42(1)	42(1)	41(1)	11(1)	9(1)	-9(1)
F(5)	28(1)	35(1)	41(1)	4(1)	-1(1)	-3(1)
F(6)	37(1)	58(1)	31(1)	5(1)	6(1)	5(1)
F(7)	55(1)	88(1)	39(1)	33(1)	-2(1)	-16(1)
F(8)	85(1)	54(1)	77(1)	42(1)	-13(1)	-7(1)
F(9)	82(1)	33(1)	70(1)	9(1)	2(1)	17(1)
F(10)	46(1)	34(1)	31(1)	2(1)	6(1)	5(1)
N(1)	26(1)	24(1)	24(1)	4(1)	0(1)	1(1)
N(2)	26(1)	25(1)	23(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
N(3)	30(1)	24(1)	26(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
N(4)	31(1)	25(1)	25(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
B(1)	23(1)	26(1)	25(1)	4(1)	2(1)	2(1)
B(2)	28(1)	26(1)	27(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(1)	23(1)	27(1)	24(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(2)	23(1)	28(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(3)	29(1)	28(1)	30(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(4)	31(1)	41(1)	25(1)	-4(1)	-1(1)	-5(1)
C(5)	31(1)	37(1)	23(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(6)	28(1)	28(1)	26(1)	6(1)	1(1)	4(1)
C(7)	28(1)	33(1)	31(1)	12(1)	4(1)	4(1)
C(8)	35(1)	27(1)	29(1)	7(1)	-4(1)	-2(1)
C(9)	32(1)	45(1)	30(1)	13(1)	-3(1)	-13(1)
C(10)	42(1)	22(1)	26(1)	4(1)	-2(1)	3(1)
C(11)	25(1)	24(1)	23(1)	3(1)	1(1)	3(1)
C(12)	28(1)	21(1)	28(1)	5(1)	1(1)	2(1)
C(13)	26(1)	22(1)	26(1)	4(1)	-2(1)	3(1)
C(14)	28(1)	27(1)	23(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(15)	32(1)	26(1)	27(1)	6(1)	1(1)	-1(1)
C(16)	27(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
C(17)	26(1)	29(1)	26(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(18)	26(1)	28(1)	27(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(19)	31(1)	39(1)	26(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(20)	32(1)	42(1)	28(1)	-8(1)	-1(1)	-1(1)
C(21)	32(1)	30(1)	38(1)	-8(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	29(1)	28(1)	37(1)	0(1)	0(1)	2(1)
C(23)	32(1)	19(1)	26(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(24)	31(1)	20(1)	30(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(25)	31(1)	23(1)	33(1)	3(1)	-5(1)	0(1)
C(26)	44(1)	25(1)	27(1)	5(1)	-1(1)	1(1)
C(27)	36(1)	25(1)	33(1)	4(1)	6(1)	-4(1)
C(28)	29(1)	23(1)	33(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(29)	29(1)	30(1)	26(1)	6(1)	-5(1)	-2(1)
C(30)	30(1)	44(1)	27(1)	7(1)	-3(1)	-1(1)
C(31)	41(1)	58(1)	31(1)	20(1)	-6(1)	-11(1)
C(32)	54(1)	41(1)	50(1)	25(1)	-13(1)	-7(1)
C(33)	51(1)	31(1)	46(1)	9(1)	-7(1)	3(1)
C(34)	36(1)	31(1)	29(1)	6(1)	-3(1)	-2(1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for halal3.

Identification code	halal3
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula	C32 H20 B2 F10 N4 S
Formula weight	704.20
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 13.5530(8) Å alpha = 106.763(3) deg. b = 15.9823(10) Å beta = 106.383(3) deg. c = 16.9069(10) Å gamma = 107.713(3) deg.
Volume	3053.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.532 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.199 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1424
Crystal size, colour and habit	0.29 x 0.21 x 0.13 mm <sup>3</sup> , colourless fragment
Theta range for data collection	2.68 to 27.50 deg.
Index ranges	-17<h<=17, -20<k<=20, -21<l<=21
Reflections collected / unique	121751 / 14001 [R(int) = 0.0318]
Completeness to theta = 27.50	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9754 and 0.9451
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14001 / 0 / 887
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0806 [11528]
R indices (all data)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0882
Largest diff. peak and hole	0.381 and -0.307 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6175(1)	7211(1)	2412(1)	20(1)
F(1)	8818(1)	8676(1)	3429(1)	25(1)
F(2)	8820(1)	9419(1)	2191(1)	33(1)
F(3)	8745(1)	8380(1)	578(1)	37(1)
F(4)	8609(1)	6576(1)	189(1)	34(1)
F(5)	8599(1)	5817(1)	1423(1)	26(1)
F(6)	7193(1)	4323(1)	3812(1)	31(1)
F(7)	6178(1)	3759(1)	4846(1)	47(1)
F(8)	5933(1)	5060(1)	6115(1)	53(1)
F(9)	6733(1)	6934(1)	6371(1)	52(1)
F(10)	7813(1)	7512(1)	5376(1)	38(1)
N(1)	4166(1)	7979(1)	1614(1)	19(1)
N(2)	2731(1)	6540(1)	1263(1)	19(1)
N(3)	8613(1)	6822(1)	3089(1)	18(1)
N(4)	8080(1)	5226(1)	4043(1)	19(1)
B(1)	3931(1)	7103(1)	1740(1)	18(1)
B(2)	7692(1)	6553(1)	3359(1)	19(1)
C(1)	3156(1)	7924(1)	1048(1)	19(1)
C(2)	2276(1)	7046(1)	838(1)	20(1)
C(3)	1172(1)	6799(1)	276(1)	26(1)
C(4)	968(1)	7444(1)	-78(1)	29(1)
C(5)	1835(1)	8311(1)	130(1)	27(1)
C(6)	2944(1)	8566(1)	700(1)	23(1)
C(7)	5232(1)	8813(1)	1942(1)	22(1)
C(8)	5742(1)	8785(1)	1246(1)	28(1)
C(9)	2027(1)	5570(1)	1117(1)	33(1)
C(10)	1394(1)	5556(1)	1729(1)	33(1)
C(11)	4778(1)	6786(1)	2264(1)	18(1)
C(12)	4594(1)	6148(1)	2659(1)	23(1)
C(13)	5559(1)	6014(1)	3067(1)	24(1)
C(14)	6514(1)	6548(1)	2997(1)	19(1)
C(15)	9504(1)	6653(1)	3583(1)	17(1)
C(16)	9173(1)	6290(1)	4169(1)	17(1)
C(17)	9885(1)	6068(1)	4757(1)	20(1)
C(18)	10937(1)	6213(1)	4733(1)	22(1)
C(19)	11263(1)	6567(1)	4144(1)	22(1)
C(20)	10549(1)	6798(1)	3560(1)	19(1)
C(21)	8691(1)	7222(1)	2455(1)	16(1)
C(22)	8763(1)	8146(1)	2633(1)	18(1)
C(23)	8769(1)	8534(1)	2006(1)	23(1)
C(24)	8733(1)	8007(1)	1189(1)	24(1)
C(25)	8678(1)	7095(1)	997(1)	23(1)
C(26)	8662(1)	6709(1)	1628(1)	19(1)
C(27)	7543(1)	5933(1)	4579(1)	20(1)
C(28)	7112(1)	4979(1)	4455(1)	23(1)
C(29)	6579(1)	4682(1)	4974(1)	31(1)
C(30)	6458(1)	5345(2)	5615(1)	35(1)
C(31)	6863(2)	6296(1)	5747(1)	33(1)
C(32)	7414(1)	6587(1)	5237(1)	26(1)
S(2)	6702(1)	1865(1)	3323(1)	20(1)
F(11)	6511(1)	983(1)	1196(1)	27(1)
F(12)	8454(1)	820(1)	1861(1)	36(1)
F(13)	10417(1)	2422(1)	2954(1)	35(1)
F(14)	10428(1)	4180(1)	3282(1)	36(1)
F(15)	8458(1)	4353(1)	2677(1)	29(1)
F(16)	3682(1)	3832(1)	2083(1)	30(1)

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for halal3. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6175(1)	7211(1)	2412(1)	20(1)
F(1)	8818(1)	8676(1)	3429(1)	25(1)
F(2)	8820(1)	9419(1)	2191(1)	33(1)
F(3)	8745(1)	8380(1)	578(1)	37(1)
F(4)	8609(1)	6576(1)	189(1)	34(1)
F(5)	8599(1)	5817(1)	1423(1)	26(1)
F(6)	7193(1)	4323(1)	3812(1)	31(1)
F(7)	6178(1)	3759(1)	4846(1)	47(1)
F(8)	5933(1)	5060(1)	6115(1)	53(1)
F(9)	6733(1)	6934(1)	6371(1)	52(1)
F(10)	7813(1)	7512(1)	5376(1)	38(1)
N(1)	4166(1)	7979(1)	1614(1)	19(1)
N(2)	2731(1)	6540(1)	1263(1)	19(1)
N(3)	8613(1)	6822(1)	3089(1)	18(1)
N(4)	8080(1)	5226(1)	4043(1)	19(1)
B(1)	3931(1)	7103(1)	1740(1)	18(1)
B(2)	7692(1)	6553(1)	3359(1)	19(1)
C(1)	3156(1)	7924(1)	1048(1)	19(1)
C(2)	2276(1)	7046(1)	838(1)	20(1)
C(3)	1172(1)	6799(1)	276(1)	26(1)
C(4)	968(1)	7444(1)	-78(1)	29(1)
C(5)	1835(1)	8311(1)	130(1)	27(1)
C(6)	2944(1)	8566(1)	700(1)	23(1)
C(7)	5232(1)	8813(1)	1942(1)	22(1)
C(8)	5742(1)	8785(1)	1246(1)	28(1)
C(9)	2027(1)	5570(1)	1117(1)	33(1)
C(10)	1394(1)	5556(1)	1729(1)	33(1)
C(11)	4778(1)	6786(1)	2264(1)	18(1)
C(12)	4594(1)	6148(1)	2659(1)	23(1)
C(13)	5559(1)	6014(1)	3067(1)	24(1)
C(14)	6514(1)	6548(1)	2997(1)	19(1)
C(15)	9504(1)	6653(1)	3583(1)	17(1)
C(16)	9173(1)	6290(1)	4169(1)	17(1)
C(17)	9885(1)	6068(1)	4757(1)	20(1)
C(18)	10937(1)	6213(1)	4733(1)	22(1)
C(19)	11263(1)	6567(1)	4144(1)	22(1)
C(20)	10549(1)	6798(1)	3560(1)	19(1)
C(21)	8691(1)	7222(1)	2455(1)	16(1)
C(22)	8763(1)	8146(1)	2633(1)	18(1)
C(23)	8769(1)	8534(1)	2006(1)	23(1)
C(24)	8733(1)	8007(1)	1189(1)	24(1)
C(25)	8678(1)	7095(1)	997(1)	23(1)
C(26)	8662(1)	6709(1)	1628(1)	19(1)
C(27)	7543(1)	5933(1)	4579(1)	20(1)
C(28)	7112(1)	4979(1)	4455(1)	23(1)
C(29)	6579(1)	4682(1)	4974(1)	31(1)
C(30)	6458(1)	5345(2)	5615(1)	35(1)
C(31)	6863(2)	6296(1)	5747(1)	33(1)
C(32)	7414(1)	6587(1)	5237(1)	26(1)
S(2)	6702(1)	1865(1)	3323(1)	20(1)
F(11)	6511(1)	983(1)	1196(1)	27(1)
F(12)	8454(1)	820(1)	1861(1)	36(1)
F(13)	10417(1)	2422(1)	2954(1)	35(1)
F(14)	10428(1)	4180(1)	3282(1)	36(1)
F(15)	8458(1)	4353(1)	2677(1)	29(1)
F(16)	3682(1)	3832(1)	2083(1)	30(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for halal3.

F(17)	1544(1)	3263(1)	1955(1)	33(1)	S(1)-C(14)	1.7196(14)
F(18)	164(1)	1349(1)	1244(1)	32(1)	S(1)-C(11)	1.7212(14)
F(19)	952(1)	30(1)	677(1)	30(1)	F(1)-C(22)	1.3339(16)
F(20)	3068(1)	602(1)	727(1)	28(1)	F(2)-C(17)	1.3336(17)
N(5)	7492(1)	749(1)	478(1)	20(1)	F(3)-C(24)	1.3355(16)
N(6)	6625(1)	1430(1)	5592(1)	20(1)	F(4)-C(25)	1.3376(17)
N(7)	6370(1)	2727(1)	1704(1)	19(1)	F(5)-C(26)	1.3365(16)
N(8)	4356(1)	2521(1)	1482(1)	20(1)	F(6)-C(28)	1.3308(18)
B(3)	6742(1)	1214(1)	4750(1)	19(1)	F(7)-C(29)	1.334(2)
B(4)	5464(1)	2325(1)	1957(1)	20(1)	F(8)-C(30)	1.3382(18)
C(33)	7783(1)	655(1)	6098(1)	23(1)	F(9)-C(31)	1.334(2)
C(34)	7261(1)	1094(1)	6949(1)	31(1)	F(10)-C(32)	1.3314(19)
C(35)	7409(1)	643(2)	7277(1)	41(1)	N(1)-B(1)	1.3926(18)
C(36)	8054(2)	188(1)	6767(1)	41(1)	N(1)-C(1)	1.4299(19)
C(37)	8528(2)	188(1)	5925(1)	31(1)	N(1)-C(7)	1.4569(18)
C(38)	8413(1)	195(1)	4117(1)	30(1)	N(2)-B(1)	1.3930(18)
C(39)	7922(1)	402(1)	4357(1)	30(1)	N(2)-C(9)	1.4345(19)
C(40)	9132(1)	1077(1)	4357(1)	30(1)	N(3)-C(22)	1.4092(17)
C(41)	5988(1)	1917(1)	5926(1)	24(1)	N(3)-C(15)	1.4100(17)
C(42)	4875(1)	1221(1)	5850(1)	29(1)	N(3)-B(2)	1.4358(19)
C(43)	6094(1)	1410(1)	3958(1)	18(1)	N(4)-C(16)	1.4024(17)
C(44)	4979(1)	1270(1)	3652(1)	27(1)	N(4)-C(27)	1.4062(18)
C(45)	4641(1)	1531(1)	2927(1)	28(1)	N(4)-B(2)	1.4352(19)
C(46)	5484(1)	1875(1)	2650(1)	20(1)	B(1)-C(11)	1.548(2)
C(47)	6033(1)	3176(1)	1138(1)	20(1)	B(2)-C(14)	1.537(2)
C(48)	4926(1)	3047(1)	1002(1)	21(1)	C(1)-C(6)	1.384(2)
C(49)	4358(1)	3402(1)	462(1)	24(1)	C(1)-C(2)	1.404(2)
C(50)	4935(1)	3896(1)	64(1)	27(1)	C(2)-C(3)	1.385(2)
C(51)	6045(1)	4037(1)	208(1)	27(1)	C(3)-C(4)	1.390(2)
C(52)	6613(1)	3671(1)	743(1)	23(1)	C(4)-C(5)	1.386(2)
C(53)	7423(1)	2672(1)	1946(1)	19(1)	C(5)-C(6)	1.392(2)
C(54)	7462(1)	1780(1)	1721(1)	21(1)	C(7)-C(8)	1.521(2)
C(55)	8458(1)	1689(1)	2055(1)	24(1)	C(9)-C(10)	1.519(2)
C(56)	9450(1)	2499(1)	2598(1)	25(1)	C(11)-C(12)	1.371(2)
C(57)	9451(1)	3394(1)	2777(1)	25(1)	C(13)-C(14)	1.406(2)
C(58)	8445(1)	3478(1)	2461(1)	22(1)	C(15)-C(20)	1.375(2)
C(59)	3440(1)	2237(1)	1418(1)	20(1)	C(15)-C(16)	1.3786(19)
C(60)	2016(1)	2892(1)	1716(1)	22(1)	C(16)-C(17)	1.3943(19)
C(61)	1919(1)	2603(1)	1654(1)	24(1)	C(17)-C(18)	1.388(2)
C(62)	1224(1)	1638(1)	1304(1)	23(1)	C(18)-C(19)	1.387(2)
C(63)	1622(1)	963(1)	1006(1)	22(1)	C(19)-C(20)	1.392(2)
C(64)	2711(1)	1266(1)	1046(1)	21(1)	C(21)-C(26)	1.385(2)
					C(21)-C(22)	1.3854(19)
					C(22)-C(23)	1.376(2)
					C(23)-C(24)	1.372(2)
					C(24)-C(25)	1.373(2)
					C(25)-C(26)	1.378(2)
					C(27)-C(32)	1.382(2)
					C(27)-C(28)	1.384(2)
					C(28)-C(29)	1.380(2)
					C(29)-C(30)	1.368(3)
					C(30)-C(31)	1.375(3)
					C(31)-C(32)	1.379(2)
					S(2)-C(43)	1.7161(14)
					S(2)-C(46)	1.7280(14)
					F(11)-C(54)	1.3323(17)
					F(12)-C(55)	1.3301(17)
					F(13)-C(56)	1.3374(17)
					F(14)-C(57)	1.3383(17)
					F(15)-C(58)	1.3328(17)
					F(16)-C(60)	1.3328(17)

F(17) -C(161)	1.3399(17)	C(16) -C(1)-N(11)	130.46(14)
F(18) -C(162)	1.3324(17)	C(16) -C(1)-C(2)	120.91(13)
F(19) -C(163)	1.3305(17)	N(1) -C(1)-C(2)	108.62(12)
F(20) -C(164)	1.3346(16)	C(3) -C(2)-N(2)	130.44(14)
N(5) -C(133)	1.3924(18)	C(3) -C(2)-C(1)	120.90(13)
N(5) -B(3)	1.428(2)	N(2) -C(2)-C(1)	108.65(12)
N(5) -C(139)	1.6530(19)	C(2) -C(3)-C(4)	117.86(14)
N(6) -C(134)	1.3886(19)	C(15) -C(4)-C(3)	121.32(14)
N(6) -B(3)	1.429(2)	C(4) -C(5)-C(6)	121.05(14)
N(6) -C(41)	1.4546(19)	C(1) -C(16)-C(15)	117.95(14)
N(7) -C(153)	1.4075(18)	N(1) -C(17)-C(8)	112.79(12)
N(7) -B(4)	1.4418(19)	N(2) -C(19)-C(10)	113.05(13)
N(8) -C(159)	1.4025(18)	C(12) -C(11)-B(1)	129.25(13)
N(8) -C(48)	1.4087(18)	C(12) -C(11)-S(1)	108.71(10)
N(8) -B(4)	1.443(2)	B(1) -C(11)-S(1)	122.03(10)
B(3) -C(43)	1.551(2)	C(11) -C(12)-C(13)	114.09(13)
B(4) -C(46)	1.540(2)	C(14) -C(13)-C(12)	114.10(13)
C(33) -C(38)	1.387(2)	C(13) -C(14)-B(2)	126.69(13)
C(33) -C(34)	1.405(2)	C(13) -C(14)-S(1)	108.58(10)
C(34) -C(35)	1.389(2)	R(2) -C(14)-S(1)	124.72(11)
C(35) -C(36)	1.390(3)	C(20) -C(15)-C(16)	121.40(12)
C(36) -C(37)	1.385(3)	C(15) -C(15)-N(3)	130.67(13)
C(37) -C(38)	1.392(3)	C(17) -C(16)-N(4)	107.93(12)
C(39) -C(40)	1.521(2)	C(17) -C(16)-C(15)	121.33(13)
C(41) -C(42)	1.522(2)	C(15) -C(16)-N(4)	108.42(11)
C(43) -C(44)	1.374(2)	C(15) -C(17)-C(18)	117.26(13)
C(44) -C(45)	1.407(2)	C(19) -C(18)-C(17)	121.41(13)
C(45) -C(46)	1.376(2)	C(18) -C(19)-C(20)	121.22(13)
C(47) -C(48)	1.382(2)	C(15) -C(20)-C(19)	117.39(13)
C(48) -C(49)	1.392(2)	C(26) -C(21)-C(22)	117.45(12)
C(49) -C(50)	1.383(2)	C(26) -C(21)-N(3)	122.19(12)
C(50) -C(51)	1.385(2)	C(22) -C(21)-N(3)	120.33(12)
C(51) -C(52)	1.388(2)	F(1) -C(22)-C(23)	118.63(13)
C(52) -C(53)	1.394(2)	F(1) -C(22)-C(21)	119.68(12)
C(53) -C(54)	1.386(2)	C(23) -C(22)-C(21)	121.69(13)
C(54) -C(55)	1.387(2)	F(2) -C(23)-C(24)	120.13(13)
C(55) -C(56)	1.378(2)	F(2) -C(23)-C(24)	120.26(14)
C(56) -C(57)	1.373(2)	C(24) -C(23)-C(22)	119.59(13)
C(57) -C(58)	1.380(2)	F(3) -C(24)-C(23)	119.92(14)
C(59) -C(60)	1.384(2)	F(3) -C(24)-C(25)	120.09(13)
C(60) -C(61)	1.386(2)	F(4) -C(25)-C(24)	119.68(13)
C(61) -C(62)	1.379(2)	C(24) -C(25)-C(26)	120.41(14)
C(62) -C(63)	1.375(2)	F(5) -C(25)-C(26)	119.88(14)
C(63) -C(64)	1.379(2)	F(5) -C(26)-C(21)	118.82(13)
		C(25) -C(26)-C(21)	119.90(12)
	94.52(7)	C(32) -C(27)-C(28)	121.27(13)
C(14) -S(1)-C(11)	108.18(12)	C(32) -C(27)-N(4)	117.91(13)
C(1) -N(1)-B(1)	120.97(12)	C(28) -C(27)-N(4)	121.01(13)
C(1) -N(1)-C(7)	130.79(12)	F(16) -C(28)-C(29)	121.07(13)
C(2) -N(2)-B(1)	106.02(12)	F(16) -C(28)-C(29)	118.69(14)
C(2) -N(2)-C(19)	121.00(12)	C(29) -C(28)-C(27)	119.69(13)
B(1) -N(2)-C(19)	130.72(12)	F(7) -C(29)-C(30)	121.61(15)
C(21) -N(3)-C(15)	122.39(11)	F(7) -C(29)-C(28)	120.35(15)
C(21) -N(3)-B(2)	128.10(12)	F(8) -C(30)-C(29)	120.54(16)
C(15) -N(3)-B(2)	109.49(11)	F(8) -C(30)-C(31)	119.44(17)
C(16) -N(4)-C(17)	121.53(11)	C(29) -C(30)-C(31)	119.84(17)
C(27) -N(4)-B(2)	109.57(11)	F(9) -C(31)-C(30)	120.72(15)
N(1) -B(1)-N(2)	128.79(12)	F(9) -C(31)-C(32)	120.10(16)
N(1) -B(1)-C(11)	106.45(12)	C(30) -C(31)-C(32)	120.31(17)
N(2) -B(1)-C(11)	128.25(13)	C(3) -C(32)-C(31)	119.59(16)
N(4) -B(2)-C(11)	125.29(13)	F(10) -C(32)-C(31)	119.13(15)
N(6) -B(2)-N(3)	104.59(12)	C(31) -C(32)-C(27)	119.82(14)
N(6) -B(2)-C(14)	125.30(13)	C(43) -S(2)-C(46)	121.05(15)
N(3) -B(2)-C(14)	130.05(13)		94.69(17)

C(33)-N(5)-B(3)	108.07(12)	C(64)-C(59)-N(8)	120.86(13)
C(33)-N(5)-C(39)	122.07(12)	C(60)-C(59)-N(8)	121.94(13)
B(3)-N(5)-C(39)	129.85(12)	F(16)-C(60)-C(61)	118.56(13)
C(34)-N(6)-B(3)	108.11(12)	F(16)-C(60)-C(59)	119.79(13)
C(34)-N(6)-C(41)	122.08(12)	C(61)-C(60)-C(59)	121.65(14)
B(3)-N(6)-C(41)	129.81(13)	F(17)-C(61)-C(62)	120.27(14)
C(53)-N(7)-C(47)	123.72(12)	F(17)-C(61)-C(60)	119.84(14)
C(53)-N(7)-B(4)	126.85(12)	C(62)-C(61)-C(60)	119.87(14)
C(47)-N(7)-B(4)	109.40(12)	F(18)-C(62)-C(61)	120.50(14)
C(59)-N(8)-C(48)	120.94(12)	F(18)-C(62)-C(63)	119.60(14)
C(59)-N(8)-B(4)	129.89(12)	C(61)-C(62)-C(63)	119.90(13)
C(48)-N(8)-B(4)	109.10(12)	F(19)-C(63)-C(62)	119.82(13)
N(5)-B(3)-N(6)	106.64(12)	F(19)-C(63)-C(64)	120.78(13)
N(5)-B(3)-C(43)	128.72(13)	C(62)-C(63)-C(64)	119.40(14)
N(6)-B(3)-C(43)	124.53(13)	F(20)-C(64)-C(63)	118.55(13)
N(7)-B(4)-N(8)	104.60(12)	F(20)-C(64)-C(59)	119.51(13)
N(7)-B(4)-C(46)	128.34(13)	C(63)-C(64)-C(59)	121.93(13)
N(8)-B(4)-C(46)	126.81(13)		
C(38)-C(33)-N(5)	130.76(15)		
C(38)-C(33)-C(34)	120.67(15)		
N(5)-C(33)-C(34)	108.49(13)		
C(35)-C(34)-N(6)	130.41(15)		
C(35)-C(34)-C(33)	120.95(15)		
M(6)-C(34)-C(33)	108.64(12)		
C(34)-C(35)-C(36)	117.94(17)		
C(37)-C(36)-C(35)	121.04(16)		
C(36)-C(37)-C(38)	121.44(17)		
C(33)-C(38)-C(37)	117.88(17)		
N(5)-C(39)-C(40)	112.78(12)		
M(6)-C(41)-C(42)	112.68(13)		
C(44)-C(43)-B(3)	127.47(13)		
C(44)-C(43)-S(2)	108.78(11)		
B(3)-C(43)-S(2)	123.75(10)		
C(43)-C(44)-C(45)	114.05(13)		
C(46)-C(45)-C(44)	114.28(13)		
C(45)-C(46)-B(4)	128.70(13)		
C(45)-C(46)-S(2)	108.20(11)		
B(4)-C(46)-S(2)	122.69(11)		
C(52)-C(47)-C(48)	121.18(13)		
C(52)-C(47)-N(7)	130.63(14)		
C(48)-C(47)-N(7)	108.19(12)		
C(49)-C(48)-C(47)	121.52(14)		
C(49)-C(48)-N(8)	129.82(14)		
C(47)-C(48)-N(8)	108.66(12)		
C(48)-C(49)-C(50)	117.50(14)		
C(49)-C(50)-C(51)	121.16(14)		
C(50)-C(51)-C(52)	121.36(14)		
C(47)-C(52)-C(51)	117.29(14)		
C(54)-C(53)-C(58)	117.22(13)		
C(54)-C(53)-N(7)	119.85(13)		
C(58)-C(53)-N(7)	122.78(13)		
F(11)-C(54)-C(55)	118.51(13)		
F(11)-C(54)-C(53)	119.75(13)		
C(55)-C(54)-C(53)	121.69(14)		
F(12)-C(55)-C(56)	120.22(14)		
F(12)-C(55)-C(54)	120.05(14)		
C(56)-C(55)-C(54)	119.72(14)		
F(13)-C(56)-C(55)	120.47(14)		
F(13)-C(56)-C(57)	119.74(14)		
C(55)-C(56)-C(57)	119.80(14)		
F(14)-C(57)-C(56)	119.47(14)		
F(14)-C(57)-C(58)	120.52(14)		
C(56)-C(57)-C(58)	119.98(14)		
F(15)-C(58)-C(57)	119.04(13)		
F(15)-C(58)-C(53)	119.62(13)		
C(57)-C(58)-C(53)	121.32(14)		
C(64)-C(59)-C(60)	117.18(13)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for halal3.  
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)	14(1)	28(1)	26(1)	18(1)	8(1)	9(1)
F(1)	28(1)	23(1)	24(1)	7(1)	12(1)	13(1)
F(2)	38(1)	23(1)	42(1)	20(1)	12(1)	16(1)
F(3)	44(1)	44(1)	30(1)	28(1)	12(1)	14(1)
F(4)	38(1)	38(1)	19(1)	8(1)	14(1)	12(1)
F(5)	31(1)	18(1)	30(1)	8(1)	13(1)	11(1)
F(6)	39(1)	25(1)	34(1)	15(1)	18(1)	15(1)
F(7)	50(1)	41(1)	56(1)	35(1)	25(1)	9(1)
F(8)	49(1)	88(1)	45(1)	45(1)	34(1)	26(1)
F(9)	71(1)	74(1)	33(1)	22(1)	34(1)	46(1)
F(10)	53(1)	30(1)	33(1)	11(1)	19(1)	21(1)
N(1)	14(1)	19(1)	21(1)	9(1)	7(1)	7(1)
N(2)	15(1)	21(1)	22(1)	9(1)	6(1)	9(1)
N(3)	14(1)	19(1)	21(1)	13(1)	7(1)	9(1)
N(4)	16(1)	23(1)	21(1)	13(1)	8(1)	9(1)
B(1)	16(1)	19(1)	20(1)	8(1)	8(1)	8(1)
B(2)	18(1)	20(1)	20(1)	10(1)	8(1)	8(1)
C(1)	18(1)	21(1)	18(1)	7(1)	6(1)	9(1)
C(2)	17(1)	22(1)	21(1)	8(1)	7(1)	9(1)
C(3)	16(1)	28(1)	27(1)	10(1)	5(1)	8(1)
C(4)	19(1)	36(1)	29(1)	13(1)	3(1)	14(1)
C(5)	27(1)	31(1)	29(1)	15(1)	8(1)	18(1)
C(6)	21(1)	22(1)	25(1)	10(1)	10(1)	11(1)
C(7)	17(1)	16(1)	26(1)	9(1)	4(1)	4(1)
C(8)	23(1)	26(1)	34(1)	16(1)	11(1)	7(1)
C(9)	17(1)	19(1)	27(1)	9(1)	6(1)	6(1)
C(10)	14(1)	34(1)	38(1)	16(1)	14(1)	6(1)
C(11)	13(1)	20(1)	20(1)	8(1)	6(1)	6(1)
C(12)	16(1)	28(1)	32(1)	18(1)	11(1)	11(1)
C(13)	19(1)	29(1)	35(1)	22(1)	11(1)	11(1)
C(14)	18(1)	23(1)	20(1)	13(1)	8(1)	10(1)
C(15)	16(1)	14(1)	18(1)	7(1)	4(1)	6(1)
C(16)	15(1)	15(1)	19(1)	6(1)	5(1)	6(1)
C(17)	19(1)	19(1)	20(1)	10(1)	5(1)	7(1)
C(18)	17(1)	19(1)	25(1)	9(1)	2(1)	8(1)
C(19)	15(1)	19(1)	30(1)	9(1)	7(1)	7(1)
C(20)	16(1)	17(1)	24(1)	9(1)	8(1)	6(1)
C(21)	12(1)	20(1)	20(1)	11(1)	6(1)	6(1)
C(22)	15(1)	20(1)	19(1)	8(1)	7(1)	8(1)
C(23)	20(1)	19(1)	29(1)	14(1)	6(1)	8(1)
C(24)	21(1)	30(1)	23(1)	18(1)	6(1)	7(1)
C(25)	19(1)	28(1)	17(1)	8(1)	7(1)	6(1)
C(26)	16(1)	17(1)	23(1)	8(1)	7(1)	6(1)
C(27)	17(1)	28(1)	18(1)	14(1)	7(1)	6(1)
C(28)	20(1)	29(1)	24(1)	16(1)	7(1)	11(1)
C(29)	26(1)	37(1)	34(1)	25(1)	12(1)	10(1)
C(30)	27(1)	60(1)	50(1)	31(1)	16(1)	17(1)
C(31)	35(1)	54(1)	21(1)	16(1)	15(1)	26(1)
C(32)	28(1)	31(1)	22(1)	12(1)	9(1)	14(1)
S(2)	16(1)	27(1)	21(1)	14(1)	8(1)	9(1)
F(11)	20(1)	18(1)	39(1)	10(1)	10(1)	5(1)
F(12)	31(1)	29(1)	63(1)	27(1)	22(1)	19(1)
F(13)	22(1)	51(1)	36(1)	21(1)	10(1)	10(1)
F(14)	29(1)	34(1)	32(1)	1(1)	6(1)	1(1)
F(15)	29(1)	18(1)	34(1)	4(1)	14(1)	8(1)
F(16)	30(1)	21(1)	33(1)	6(1)	11(1)	10(1)
F(17)	31(1)	35(1)	37(1)	8(1)	15(1)	22(1)
F(18)	18(1)	21(1)	18(1)	18(1)	21(1)	18(1)
F(19)	21(1)	25(1)	25(1)	17(1)	24(1)	25(1)
F(20)	26(1)	39(1)	37(1)	27(1)	47(1)	31(1)
N(5)	19(1)	20(1)	20(1)	19(1)	20(1)	20(1)
N(6)	19(1)	20(1)	20(1)	20(1)	20(1)	20(1)
N(7)	20(1)	20(1)	20(1)	20(1)	20(1)	20(1)
N(8)	19(1)	23(1)	23(1)	17(1)	22(1)	22(1)
B(3)	16(1)	17(1)	20(1)	19(1)	20(1)	20(1)
B(6)	19(1)	19(1)	20(1)	19(1)	20(1)	20(1)
C(33)	18(1)	21(1)	22(1)	23(1)	11(1)	11(1)
C(34)	18(1)	22(1)	22(1)	22(1)	9(1)	9(1)
C(35)	25(1)	37(1)	37(1)	31(1)	15(1)	15(1)
C(36)	27(1)	54(1)	54(1)	47(1)	28(1)	21(1)
C(37)	24(1)	47(1)	47(1)	41(1)	33(1)	31(1)
C(38)	20(1)	31(1)	39(1)	20(1)	20(1)	4(1)
C(39)	20(1)	22(1)	22(1)	22(1)	6(1)	7(1)
C(40)	22(1)	28(1)	28(1)	28(1)	7(1)	11(1)
C(41)	23(1)	20(1)	23(1)	29(1)	5(1)	5(1)
C(42)	23(1)	29(1)	26(1)	26(1)	7(1)	13(1)
C(43)	19(1)	18(1)	19(1)	19(1)	9(1)	6(1)
C(44)	20(1)	30(1)	30(1)	30(1)	22(1)	13(1)
C(45)	18(1)	43(1)	43(1)	43(1)	24(1)	11(1)
C(46)	16(1)	23(1)	21(1)	21(1)	11(1)	13(1)
C(47)	24(1)	17(1)	17(1)	17(1)	7(1)	8(1)
C(48)	24(1)	18(1)	18(1)	18(1)	8(1)	9(1)
C(49)	26(1)	23(1)	23(1)	23(1)	10(1)	12(1)
C(50)	37(1)	24(1)	24(1)	24(1)	12(1)	14(1)
C(51)	39(1)	22(1)	22(1)	22(1)	12(1)	11(1)
C(52)	27(1)	20(1)	20(1)	20(1)	9(1)	9(1)
C(53)	19(1)	23(1)	23(1)	19(1)	11(1)	10(1)
C(54)	24(1)	24(1)	24(1)	24(1)	11(1)	10(1)
C(55)	26(1)	25(1)	25(1)	25(1)	18(1)	17(1)
C(56)	19(1)	37(1)	37(1)	37(1)	17(1)	15(1)
C(57)	19(1)	28(1)	28(1)	28(1)	19(1)	14(1)
C(58)	24(1)	20(1)	20(1)	20(1)	6(1)	4(1)
C(59)	19(1)	25(1)	25(1)	18(1)	7(1)	12(1)
C(60)	23(1)	22(1)	22(1)	22(1)	12(1)	6(1)
C(61)	26(1)	29(1)	29(1)	29(1)	7(1)	11(1)
C(62)	16(1)	34(1)	34(1)	34(1)	10(1)	5(1)
C(62)	16(1)	24(1)	24(1)	24(1)	12(1)	12(1)
C(63)	19(1)	24(1)	24(1)	24(1)	10(1)	4(1)
C(64)	21(1)	24(1)	24(1)	24(1)	12(1)	14(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for hals13.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	574	6209	137	31
H(4)	218	7287	-459	35
H(5)	1670	8738	-121	33
H(6)	3537	9162	845	28
H(7A)	5780	8845	2492	26
H(7B)	5101	9404	2110	26
H(8A)	5872	8200	1075	42
H(8B)	6464	9352	1504	42
H(8C)	5219	8784	709	42
H(9A)	2512	5225	1223	27
H(9B)	1471	5220	480	27
H(10A)	1939	5887	2362	49
H(10B)	935	4888	1601	49
H(10C)	800	5885	1619	49
H(11)	3877	5824	2657	28
H(12)	5551	5592	3365	29
H(13)	9662	5826	5161	24
H(17)	11445	6067	5127	26
H(18)	11986	6652	4140	26
H(19)	10774	7046	3160	23
H(20)	7079	1402	7297	38
H(35)	8172	647	7859	49
H(36)	8940	-136	6998	49
H(37)	8755	-105	5585	37
H(38)	7426	324	3520	28
H(39A)	7893	-238	4057	28
H(40A)	9168	1713	4406	44
H(40B)	9375	818	3892	44
H(40C)	9634	1135	4933	44
H(41A)	5827	2299	5579	28
H(41B)	6454	2369	6567	28
H(42A)	4410	770	5217	43
H(42B)	4468	1582	6068	43
H(42C)	5031	862	6216	43
H(44)	4481	1020	3908	32
H(45)	3894	1473	2651	34
H(49)	3601	3309	368	29
H(50)	4565	4144	-314	33
H(51)	6424	4391	-64	32
H(52)	7368	3757	833	28

Table 1. Crystal data and structure refinement for halai2.

Identification code	halai2
Measurement device	Bruker KAPPA APEX II
Empirical formula	C32 H22 B2 F8 N6
Formula weight	664.18
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21
Unit cell dimensions	a = 8.4303(6) Å alpha = 90 deg. b = 20.4508(14) Å beta = 94.393(4) deg. c = 17.5857(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	3023.0(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.459 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.122 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1352
Crystal size, colour and habit	0.24 x 0.17 x 0.14 mm <sup>3</sup> , colourless plate
Theta range for data collection	2.62 to 30.00 deg.
Index ranges	-11<h<=11, -28<k<=28, -24<l<=24
Reflections collected / unique	103885 / 17618 [R(int) = 0.0360]
Completeness to theta = 30.00	99.9%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9831 and 0.9708
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17618 / 1 / 869
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0907 [15046]
R indices (all data)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0974
Absolute structure parameter	-0.1(2)
Largest diff. peak and hole	0.349 and -0.247 e.Å <sup>-3</sup>
remarks	

	x	y	z	U(eq)
F(1)	2008(1)	3580(1)	7471(1)	30(1)
F(2)	1630(2)	2452(1)	6717(1)	46(1)
F(3)	6848(2)	1975(1)	7060(1)	47(1)
F(4)	7482(1)	3103(1)	7812(1)	28(1)
F(5)	4131(1)	6028(1)	9163(1)	30(1)
F(6)	4366(2)	7309(1)	8848(1)	45(1)
F(7)	7160(2)	6914(1)	6819(1)	49(1)
F(8)	7033(1)	5619(1)	7026(1)	32(1)
N(1)	627(2)	4567(1)	4122(1)	18(1)
N(2)	1040(2)	5673(1)	4236(1)	18(1)
N(3)	5054(2)	4002(1)	8009(1)	18(1)
N(4)	5413(2)	5092(1)	8203(1)	18(1)
N(5)	4238(2)	2271(1)	6887(1)	35(1)
N(6)	5747(2)	7106(1)	7826(1)	35(1)
B(1)	1293(2)	5061(1)	4827(1)	17(1)
B(2)	4768(2)	4625(1)	7850(1)	18(1)
C(1)	-22(2)	4870(1)	3461(1)	19(1)
C(2)	249(2)	5547(1)	3526(1)	19(1)
C(3)	-283(2)	5968(1)	2946(1)	25(1)
C(4)	-1141(2)	5702(1)	2309(1)	30(1)
C(5)	-1447(2)	5038(1)	2263(1)	30(1)
C(6)	-884(2)	4611(1)	2832(1)	25(1)
C(7)	417(2)	3869(1)	4246(1)	21(1)
C(8)	1527(2)	3447(1)	3817(1)	29(1)
C(9)	1326(2)	6337(1)	4499(1)	21(1)
C(10)	-158(2)	6555(1)	4768(1)	25(1)
C(11)	2183(2)	4957(1)	5425(1)	17(1)
C(12)	3324(2)	4462(1)	5335(1)	18(1)
C(13)	4172(2)	4366(1)	6232(1)	18(1)
C(14)	3910(2)	4760(1)	6860(1)	18(1)
C(15)	2772(2)	5255(1)	6756(1)	20(1)
C(16)	1943(2)	5354(1)	6054(1)	20(1)
C(17)	5810(2)	4092(1)	8744(1)	16(1)
C(18)	6028(2)	4760(1)	8865(1)	17(1)
C(19)	6802(2)	4993(1)	9529(1)	21(1)
C(20)	7301(2)	4540(1)	10081(1)	24(1)
C(21)	7028(2)	3874(1)	9974(1)	23(1)
C(22)	6285(2)	3638(1)	9298(1)	20(1)
C(23)	4773(2)	3871(1)	9572(1)	18(1)
C(24)	3265(2)	3201(1)	7386(1)	22(1)
C(25)	3086(2)	2620(1)	6999(1)	31(1)
C(26)	5654(2)	2383(1)	7169(1)	31(1)
C(27)	5998(2)	2998(1)	7564(1)	23(1)
C(28)	5553(2)	5766(1)	8097(1)	19(1)
C(29)	4896(2)	6220(1)	8566(1)	24(1)
C(30)	5024(2)	6877(1)	8400(1)	31(1)
C(31)	6334(2)	6682(1)	7397(1)	32(1)
C(32)	10064(1)	6014(1)	7497(1)	25(1)
F(9)	10239(2)	8568(1)	8508(1)	33(1)
F(10)	7116(1)	7289(1)	8161(1)	48(1)
F(11)	6895(1)	7968(1)	10009(1)	32(1)
F(12)	10205(1)	11047(1)	10485(1)	30(1)
F(13)	9394(2)	12266(1)	9072(1)	56(1)
F(14)	4264(1)	11706(1)	8566(1)	33(1)
F(15)	4802(1)	10477(1)	9078(1)	26(1)

Table 2. Atomic coordinates (x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for halai2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for halal12.

N(7)	3948(2)	8531(1)	5741(1)	19(1)	F(1)-C(24)	1.3316(19)
N(8)	3520(2)	9636(1)	5641(1)	17(1)	F(2)-C(25)	1.334(2)
N(9)	8282(2)	8964(1)	9684(1)	18(1)	F(3)-C(26)	1.333(2)
N(10)	7889(2)	10083(1)	9600(1)	18(1)	F(4)-C(27)	1.326(2)
N(11)	8701(2)	7012(1)	9097(1)	23(1)	F(5)-C(29)	1.332(2)
N(12)	6823(2)	11960(1)	8649(1)	32(1)	F(6)-C(30)	1.333(2)
B(3)	4207(2)	9142(1)	6138(1)	17(1)	F(7)-C(31)	1.334(2)
B(4)	7620(2)	9487(1)	9180(1)	18(1)	F(8)-C(32)	1.326(2)
C(33)	3118(2)	8657(1)	5045(1)	20(1)	N(1)-C(1)	1.3906(19)
C(34)	2845(2)	9332(1)	4987(1)	19(1)	N(1)-B(1)	1.432(2)
C(35)	1954(2)	9591(1)	4364(1)	24(1)	N(1)-C(7)	1.457(2)
C(36)	1339(2)	9162(1)	3802(1)	29(1)	N(2)-C(2)	1.3936(19)
C(37)	1633(2)	8501(1)	3856(1)	31(1)	N(2)-B(1)	1.436(2)
C(38)	2539(2)	8233(1)	4472(1)	26(1)	N(3)-C(23)	1.4022(18)
C(39)	4365(2)	5977(1)	5977(1)	25(1)	N(3)-C(17)	1.4086(19)
C(40)	2958(2)	7485(1)	6243(1)	33(1)	N(3)-B(2)	1.435(2)
C(41)	3320(2)	10331(1)	5771(1)	20(1)	N(4)-C(28)	1.3970(19)
C(42)	4833(2)	10756(1)	5544(1)	26(1)	N(4)-C(18)	1.4118(18)
C(43)	5085(2)	9239(1)	6940(1)	17(1)	N(4)-B(2)	1.439(2)
C(44)	4842(2)	8618(1)	7544(1)	20(1)	N(5)-C(25)	1.301(3)
C(45)	5657(2)	8894(1)	8249(1)	20(1)	N(5)-C(26)	1.303(3)
C(46)	6769(2)	9399(1)	8382(1)	17(1)	N(6)-C(30)	1.306(3)
C(47)	7021(2)	9620(1)	7780(1)	18(1)	B(1)-C(11)	1.556(2)
C(48)	6191(2)	9744(1)	7075(1)	17(1)	B(2)-C(14)	1.542(2)
C(49)	8888(2)	9271(1)	10377(1)	18(1)	C(1)-C(6)	1.383(2)
C(50)	8667(2)	9943(1)	10322(1)	18(1)	C(2)-C(2)	1.406(2)
C(51)	9168(2)	10353(1)	10916(1)	21(1)	C(2)-C(3)	1.384(2)
C(52)	9920(2)	10070(1)	11566(1)	24(1)	C(4)-C(5)	1.383(3)
C(53)	10171(2)	9402(1)	11611(1)	24(1)	C(5)-C(6)	1.384(2)
C(54)	9650(2)	8987(1)	11018(1)	22(1)	C(7)-C(8)	1.517(2)
C(55)	8453(2)	8323(1)	9511(1)	19(1)	C(9)-C(10)	1.518(2)
C(56)	9321(2)	8131(1)	8510(1)	24(1)	C(11)-C(16)	1.398(2)
C(57)	7808(2)	7473(1)	8735(1)	30(1)	C(11)-C(12)	1.399(2)
C(58)	9888(2)	7193(1)	9658(1)	24(1)	C(12)-C(13)	1.385(2)
C(59)	7740(2)	7832(1)	9902(1)	21(1)	C(13)-C(14)	1.398(2)
C(60)	7529(2)	10716(1)	9348(1)	18(1)	C(14)-C(15)	1.397(2)
C(61)	8694(2)	11190(1)	9331(1)	24(1)	C(15)-C(16)	1.386(2)
C(62)	8260(2)	11808(1)	9085(1)	33(1)	C(17)-C(22)	1.383(2)
C(63)	5727(2)	11531(1)	8843(1)	25(1)	C(17)-C(18)	1.391(2)
C(64)	5999(2)	10898(1)	9088(1)	20(1)	C(18)-C(19)	1.378(2)
					C(19)-C(20)	1.384(2)
					C(20)-C(21)	1.390(2)
					C(21)-C(22)	1.386(2)
					C(23)-C(27)	1.379(2)
					C(23)-C(24)	1.384(2)
					C(24)-C(25)	1.371(2)
					C(26)-C(27)	1.384(2)
					C(28)-C(32)	1.382(2)
					C(28)-C(29)	1.386(2)
					C(29)-C(30)	1.381(2)
					C(31)-C(32)	1.379(2)
					F(9)-C(56)	1.3273(19)
					F(10)-C(57)	1.330(2)
					F(11)-C(58)	1.3323(19)
					F(12)-C(59)	1.3224(19)
					F(13)-C(61)	1.3292(19)
					F(14)-C(62)	1.339(2)
					F(15)-C(63)	1.3286(19)
					F(16)-C(64)	1.3255(18)
					N(7)-C(33)	1.3858(19)

N(7)-B(3)	1.441(2)	C(6)-C(1)-C(2)	120.94(15)
N(7)-C(39)	1.455(2)	N(1)-C(1)-C(2)	108.65(13)
N(8)-C(34)	1.3898(18)	C(3)-C(2)-N(2)	130.58(15)
N(8)-B(3)	1.429(2)	C(3)-C(2)-C(1)	120.78(15)
N(8)-C(41)	1.453(2)	N(2)-C(3)-C(4)	108.62(13)
N(9)-C(55)	1.3960(19)	C(2)-C(3)-C(4)	117.89(17)
N(9)-C(49)	1.4115(19)	C(5)-C(4)-C(3)	120.77(16)
N(9)-B(4)	1.442(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.73(16)
N(10)-C(60)	1.3944(18)	N(1)-C(6)-C(5)	117.81(17)
N(10)-B(4)	1.4126(18)	N(1)-C(7)-C(8)	113.36(13)
N(11)-C(58)	1.434(2)	N(2)-C(9)-C(10)	112.42(13)
N(11)-C(57)	1.298(2)	C(16)-C(11)-C(12)	116.83(13)
N(12)-C(62)	1.304(2)	C(12)-C(11)-B(1)	123.01(13)
N(12)-C(63)	1.289(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.12(13)
B(3)-C(43)	1.553(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121.78(13)
B(4)-C(46)	1.537(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.99(13)
C(33)-C(38)	1.390(2)	C(15)-C(14)-C(13)	117.62(13)
C(33)-C(34)	1.402(2)	C(15)-C(14)-B(2)	121.13(13)
C(34)-C(35)	1.385(2)	C(13)-C(14)-B(2)	121.14(13)
C(35)-C(36)	1.390(2)	C(16)-C(15)-C(14)	121.07(14)
C(36)-C(37)	1.378(3)	C(22)-C(17)-C(18)	121.50(14)
C(37)-C(38)	1.390(3)	C(22)-C(17)-N(3)	130.12(13)
C(39)-C(40)	1.524(2)	C(18)-C(17)-N(3)	108.37(12)
C(41)-C(42)	1.521(2)	C(19)-C(18)-C(17)	121.17(13)
C(43)-C(44)	1.396(2)	C(19)-C(18)-N(4)	130.74(13)
C(43)-C(48)	1.399(2)	C(17)-C(18)-N(4)	108.01(12)
C(44)-C(45)	1.380(2)	C(18)-C(18)-C(20)	117.51(14)
C(45)-C(46)	1.401(2)	C(19)-C(20)-C(21)	117.51(14)
C(46)-C(47)	1.394(2)	C(22)-C(21)-C(20)	121.10(14)
C(47)-C(48)	1.386(2)	C(17)-C(22)-C(21)	117.23(14)
C(49)-C(54)	1.383(2)	C(27)-C(23)-C(24)	116.79(14)
C(49)-C(50)	1.390(2)	C(27)-C(23)-N(3)	121.65(14)
C(50)-C(51)	1.380(2)	C(24)-C(23)-N(3)	121.42(14)
C(51)-C(52)	1.390(2)	F(1)-C(24)-C(25)	120.13(15)
C(52)-C(53)	1.383(2)	F(1)-C(24)-C(23)	121.02(13)
C(53)-C(54)	1.389(2)	C(25)-C(24)-C(23)	118.84(16)
C(55)-C(59)	1.380(2)	N(5)-C(25)-F(2)	117.21(15)
C(55)-C(56)	1.387(2)	N(5)-C(25)-C(24)	124.67(17)
C(56)-C(57)	1.382(2)	F(2)-C(25)-C(24)	118.11(17)
C(58)-C(59)	1.384(2)	N(5)-C(26)-F(3)	117.41(16)
C(60)-C(61)	1.383(2)	N(5)-C(26)-C(27)	124.33(16)
C(60)-C(64)	1.386(2)	F(3)-C(26)-C(27)	118.26(18)
C(61)-C(62)	1.375(2)	F(4)-C(27)-C(23)	120.65(14)
C(63)-C(64)	1.379(2)	F(4)-C(27)-C(26)	120.69(15)
C(1)-N(1)-B(1)	108.31(13)	C(23)-C(27)-C(26)	118.63(16)
C(1)-N(1)-C(7)	121.14(13)	C(32)-C(28)-C(29)	116.37(14)
B(1)-N(1)-C(7)	130.17(13)	C(32)-C(28)-N(4)	121.01(14)
C(2)-N(2)-B(1)	108.06(12)	C(29)-C(28)-N(4)	122.60(15)
C(2)-N(2)-C(9)	121.15(13)	F(5)-C(29)-C(30)	120.19(16)
B(1)-N(2)-C(9)	130.43(13)	F(5)-C(29)-C(28)	120.83(14)
C(23)-N(3)-C(17)	123.76(12)	C(30)-C(29)-C(28)	118.98(16)
C(17)-N(3)-B(2)	126.38(12)	N(6)-C(30)-F(6)	117.34(16)
C(17)-N(3)-B(2)	109.62(12)	N(6)-C(30)-C(29)	124.18(17)
C(28)-N(4)-C(18)	123.77(12)	F(6)-C(30)-C(29)	118.48(18)
C(28)-N(4)-B(2)	126.45(13)	N(6)-C(30)-C(25)	117.06(16)
C(25)-N(5)-C(26)	116.71(15)	N(6)-C(31)-F(7)	124.64(18)
N(1)-B(1)-N(2)	106.35(13)	F(7)-C(31)-C(32)	124.64(18)
N(1)-B(1)-C(11)	127.05(14)	F(7)-C(31)-C(31)	118.31(18)
N(2)-B(1)-C(11)	126.54(14)	F(8)-C(32)-C(28)	120.13(16)
N(3)-B(2)-N(4)	104.43(12)	F(8)-C(32)-C(28)	120.86(14)
N(3)-B(2)-C(14)	127.35(13)	C(31)-N(7)-B(3)	119.01(16)
N(4)-B(2)-C(14)	128.19(13)	C(33)-N(7)-C(39)	108.33(13)
C(16)-C(1)-N(1)	130.32(15)	B(3)-N(7)-C(39)	121.31(13)
		C(34)-N(8)-B(3)	108.19(12)
		C(34)-N(8)-C(41)	121.54(13)
		B(3)-N(8)-C(41)	129.89(13)

123.63(12) N(12)-C(62)-F(14) 117.06(15)  
 126.75(13) N(12)-C(62)-C(61) 124.60(16)  
 109.38(12) F(14)-C(62)-C(61) 118.33(16)  
 123.28(12) N(12)-C(63)-F(15) 116.96(14)  
 127.05(13) N(12)-C(63)-C(64) 123.93(15)  
 109.61(12) F(15)-C(63)-C(64) 119.11(15)  
 116.82(15) F(16)-C(64)-C(63) 119.85(14)  
 117.16(14) F(16)-C(64)-C(60) 121.22(14)  
 106.05(13) C(63)-C(64)-C(60) 118.92(15)  
 127.41(14)  
 126.54(14)  
 104.51(13)  
 127.98(13)  
 127.49(14)  
 130.50(16)  
 108.46(13)  
 121.00(15)  
 130.32(15)  
 120.65(14)  
 108.95(13)  
 118.16(17)  
 120.98(16)  
 121.73(16)  
 117.45(17)  
 112.93(14)  
 113.59(13)  
 117.49(13)  
 121.59(13)  
 120.89(13)  
 121.44(14)  
 120.95(14)  
 117.89(13)  
 122.16(13)  
 119.92(13)  
 120.90(13)  
 121.34(13)  
 121.51(14)  
 130.17(14)  
 108.27(12)  
 121.16(14)  
 130.52(14)  
 108.23(13)  
 117.61(15)  
 121.04(15)  
 121.51(14)  
 117.15(15)  
 116.64(14)  
 122.67(15)  
 120.66(14)  
 120.27(15)  
 120.84(14)  
 118.89(15)  
 116.85(16)  
 124.25(17)  
 118.91(16)  
 116.97(14)  
 124.67(15)  
 118.54(16)  
 120.93(14)  
 120.34(14)  
 118.70(15)  
 116.70(14)  
 121.38(14)  
 120.91(14)  
 121.91(15)  
 120.44(14)  
 118.64(15)

C(55)-N(9)-C(49)  
 C(55)-N(9)-B(4)  
 C(49)-N(9)-B(4)  
 C(60)-N(10)-C(50)  
 C(60)-N(10)-B(4)  
 C(50)-N(10)-B(4)  
 C(58)-N(11)-C(57)  
 C(62)-N(12)-C(63)  
 N(8)-B(3)-N(7)  
 N(8)-B(3)-C(43)  
 N(7)-B(3)-C(43)  
 N(10)-B(4)-N(9)  
 N(10)-B(4)-C(46)  
 N(9)-B(4)-C(46)  
 N(7)-C(33)-C(38)  
 N(7)-C(33)-C(34)  
 C(38)-C(33)-C(34)  
 C(35)-C(34)-N(8)  
 C(35)-C(34)-C(33)  
 N(8)-C(34)-C(33)  
 C(34)-C(35)-C(36)  
 C(37)-C(36)-C(35)  
 C(36)-C(37)-C(38)  
 C(33)-C(38)-C(37)  
 N(7)-C(39)-C(40)  
 N(8)-C(41)-C(42)  
 C(44)-C(43)-C(48)  
 C(44)-C(43)-B(3)  
 C(44)-C(43)-B(3)  
 C(45)-C(44)-C(43)  
 C(45)-C(44)-C(46)  
 C(47)-C(46)-C(45)  
 C(47)-C(46)-B(4)  
 C(45)-C(46)-B(4)  
 C(48)-C(47)-C(46)  
 C(47)-C(48)-C(43)  
 C(54)-C(49)-C(50)  
 C(50)-C(49)-N(9)  
 C(51)-C(50)-C(49)  
 C(51)-C(50)-N(10)  
 C(49)-C(50)-N(10)  
 C(50)-C(51)-C(52)  
 C(53)-C(52)-C(51)  
 C(52)-C(53)-C(54)  
 C(49)-C(54)-C(53)  
 C(53)-C(55)-C(56)  
 C(55)-C(55)-N(9)  
 C(56)-C(55)-N(9)  
 F(9)-C(56)-C(57)  
 F(9)-C(56)-C(55)  
 N(11)-C(57)-F(10)  
 N(11)-C(57)-C(56)  
 F(10)-C(57)-C(56)  
 N(11)-C(58)-F(11)  
 N(11)-C(58)-C(59)  
 F(11)-C(58)-C(59)  
 F(12)-C(59)-C(55)  
 F(12)-C(59)-C(58)  
 C(55)-C(59)-C(58)  
 C(61)-C(60)-C(64)  
 C(61)-C(60)-N(10)  
 C(64)-C(60)-N(10)  
 F(13)-C(61)-C(62)  
 F(13)-C(61)-C(60)  
 C(62)-C(61)-C(60)

117.06(15)  
 124.60(16)  
 118.33(16)  
 116.96(14)  
 123.93(15)  
 119.11(15)  
 119.85(14)  
 121.22(14)  
 118.92(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for halal12.  
 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
F(1)	23(1)	29(1)	36(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
F(2)	51(1)	34(1)	51(1)	-9(1)	-18(1)	-17(1)
F(3)	66(1)	33(1)	42(1)	-8(1)	9(1)	24(1)
F(4)	30(1)	30(1)	28(1)	4(1)	1(1)	6(1)
F(5)	30(1)	29(1)	31(1)	-9(1)	4(1)	-1(1)
F(6)	50(1)	22(1)	60(1)	-14(1)	-9(1)	10(1)
F(7)	58(1)	38(1)	50(1)	26(1)	4(1)	-11(1)
F(8)	38(1)	34(1)	24(1)	4(1)	5(1)	1(1)
N(1)	18(1)	21(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	19(1)	19(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
N(3)	22(1)	14(1)	16(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
N(4)	24(1)	12(1)	16(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
N(5)	59(1)	19(1)	26(1)	-6(1)	-3(1)	0(1)
N(6)	40(1)	16(1)	47(1)	7(1)	-15(1)	-3(1)
B(1)	15(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
B(2)	22(1)	15(1)	15(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
C(1)	16(1)	26(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
C(2)	17(1)	25(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(3)	25(1)	31(1)	20(1)	4(1)	3(1)	8(1)
C(4)	29(1)	45(1)	16(1)	5(1)	-3(1)	12(1)
C(5)	24(1)	49(1)	16(1)	-7(1)	-4(1)	4(1)
C(6)	20(1)	36(1)	19(1)	-8(1)	0(1)	2(1)
C(7)	20(1)	18(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(8)	26(1)	21(1)	40(1)	-8(1)	8(1)	1(1)
C(9)	23(1)	19(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(10)	28(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(11)	17(1)	19(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(12)	19(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(13)	18(1)	16(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(14)	21(1)	17(1)	15(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C(15)	23(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(16)	21(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(17)	19(1)	16(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(18)	20(1)	16(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
C(19)	24(1)	20(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
C(20)	26(1)	28(1)	16(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(21)	24(1)	28(1)	16(1)	-4(1)	-4(1)	5(1)
C(22)	22(1)	18(1)	20(1)	3(1)	0(1)	1(1)
C(23)	25(1)	13(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for halal2.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-70	6424	2979	30
H(4)	-1518	5980	1902	36
H(5)	-2061	4871	1831	36
H(6)	-1083	4154	2791	30
H(7A)	-696	3749	4085	25
H(7B)	599	3776	4798	25
H(8A)	1398	3553	3272	43
H(8B)	1271	3890	3272	43
H(8C)	2630	3529	4010	43
H(9A)	1716	6600	4079	26
H(9B)	2167	6333	4924	26
H(10A)	-1030	6617	4369	38
H(10B)	55	7118	4878	38
H(10C)	-457	6436	5932	38
H(12)	3522	4184	5119	22
H(13)	4982	4026	6284	21
H(15)	2563	5528	7173	24
H(16)	1192	5700	5998	24
H(19)	6986	5447	9605	25
H(20)	7841	4686	10544	29
H(21)	7357	3576	10369	27
H(22)	6110	3184	9220	24
H(35)	1768	10048	4321	29
H(36)	707	9328	3375	35
H(37)	1205	8220	3461	37
H(38)	2755	7777	4501	31
H(39A)	5216	7884	6397	29
H(39B)	4791	7633	5544	29
H(40A)	2603	7687	6706	49
H(40B)	3281	7032	6352	49
H(40C)	2084	7490	5842	49
H(41A)	3506	10420	6324	23
H(41B)	2208	10454	5613	23
H(42A)	5539	10649	5509	39
H(42B)	4233	11219	5454	39
H(42C)	4244	10680	4795	39
H(44)	4098	8470	7468	24
H(45)	5462	8601	8650	24
H(47)	7772	10165	7855	21
H(48)	6377	10039	6675	20
H(51)	9004	10812	10882	25
H(52)	10268	10340	11986	29
H(53)	10711	9223	12057	29
H(54)	9810	8528	11053	26