

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg



**Synthese und Eigenschaften von funktionalisierten
Borolen und 1,2-Azaborininen**

*Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Michael Meier

Würzburg 2018

Synthese und Eigenschaften von funktionalisierten Borolen und 1,2-Azaborininen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von

Michael Meier

aus Oberviechtach

Würzburg 2018

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am: _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. **Gutachter:** Prof Dr. Holger Braunschweig
2. **Gutachter:** Prof. Dr. Müller-Buschbaum

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. **Prüfer:** Prof. Dr. Holger Braunschweig
2. **Prüfer:** Prof. Dr. Müller Buschbaum
3. **Prüfer:**

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Mai 2014 bis zum November 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Holger Braunschweig durchgeführt.

Meiner Familie

„Es scheint mir, dass der Versuch der Natur, auf dieser Erde ein denkendes Wesen hervorzubringen, gescheitert ist.“

Max Born

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

- **Preparation and Characterization of a π -Conjugated Donor-Acceptor System Containing the Strongly Electron-Accepting Tetraphenylborolyl Unit**

Michael Meier, Lei Ji, Jörn Nitsch, Ivo Krummenacher, Andrea Deißberger, Dominic Auerhammer, Marius Schäfer, Todd B. Marder*, Holger Braunschweig*

Chem. Eur. J. **2019**, DOI: 10.1002/chem.201805454.

Danksagung:

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater **Prof. Dr. Holger Braunschweig**, für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter optimalen Bedingungen meine Promotion anzufertigen. Dies beinhaltet sowohl das tolle menschliche Umfeld als auch die optimale wissenschaftliche Forschungsausstattung. Weiterhin warst du mit deiner sehr menschlichen Art, deiner Begeisterung für die Wissenschaft und nicht zuletzt einem stets offenen Ohr für jedes Problem zugleich Motivation und Vorbild zugleich. Vielen herzlichen Dank Holger, für das Vertrauen, die wissenschaftliche Freiheit und die schöne Zeit. Und auch für die stets unterhaltsamen Schafkopfrunden am Freitagnachmittag.

Großer Dank gilt meinen alten und neuen Laborkollegen im Labor 220, **Dr. Hauke Kelch**, **Dr. Christian Hörl** und **Dr. Jo Wahler**, für meine ersten Gehversuche in die Borolchemie, für die vielen hilfreichen Ratschläge und Ideen um den idealen Startschuss in dieses Gebiet der Chemie zu setzen. Weiterhin **Dr. Dipak Roy**, **Dr. Guillaume Bélanger-Chabot**, und **Carsten Lenczyk** als letzte aktive Mitstreiter, für die vielen interessanten Gespräche und Diskussionen, den Austausch von Ideen und die tolle Arbeitsatmosphäre. Besonderen Dank gilt **Alexander Okorn**, welcher nicht nur einen tollen Laborpartner, sondern auch einen engen Freund darstellt und ohne den ich so manche frustvolle Etappe nicht so einfach hätte bewältigen können.

Besonderen Dank gilt auch **Dr. Thomas Kupfer** und **Dr. Ivo Krummenacher** für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit und die vielen Verbesserungsvorschläge. Ivo, vielen Dank auch für die vielen CV- und ESR-Messungen, Diskussionen von Ergebnissen und die gemeinsamen Veröffentlichungen. Ohne euch wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Ebenfalls besonderen Dank gilt **Dr. Julia Schuster** für die vielen hilfreichen Ratschläge zu Form und Formatierung und deine besonders akkurate Art. Ebenfalls besonderer Dank gebührt **Felix Lindl** und **Dr. Jens Seufert** als zwei der langjährigsten Mitstreiter im und schon vor dem AK-Leben, für die vielen Diskussionen und privaten freundschaftlichen Gespräche und Unternehmungen. Außerdem **Merlin Heß** und **Steffi Kachel** für die Freundschaft innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises.

Ein weiteres **herzliches Dankeschön** geht an:

Dr. Marius Schäfer, Dr. Benedikt Wennemann, Alexander Hoffmann, Jonas Müssig und erneut **Dr. Julia Schuster, Carsten Lenczyk** und **Dr. Krzysztof Radacki** für das Messen der Kristallstrukturen. Insbesondere **Andrea Deißberger** für die nachträgliche Verfeinerung einiger Strukturen.

Meinem Praktikumsbetreuer **Dr. Johannes Brand** für die Einarbeitung und Einführung in den Arbeitskreis

Erneut **Dr. Hauke Kelch** und **Steffi Kachel** für die UV/VIS-Messungen, deren Interpretation einen integralen Bestandteil dieser Arbeit darstellen.

Meinen Kooperationspartnern **Prof. Dr. Todd B. Marder, Dr. Lei Ji** und **Dr. Jörn Nitsch** für die Kooperation bei der Donor-Akzeptor-Publikation, die quantenchemischen Rechnungen, die photophysikalischen Messungen sowie den vielen Korrekturen und Verbesserungsvorschlägen bei der Publikation.

Stefanie Griesbeck, Julia Merz und **Dr. Dominic Auerhammer** für wichtige Startmaterialien. **Kai Hammond, Marcel Müller** und weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für Laborchemikalien und Lösungsmittel. Den Angestellten aus den verschiedenen Serviceabteilungen **Dr. Rüdiger Bertermann, Dr. Carsten Kollann, Marie-Luise Schäfer** (NMR), **Birgit Vogel-Zepke** (insbesondere für ihr großartiges Organisationstalent), **Cornelia Walter, Sabine Timmroth** (Sekretariat), nochmal **Dr. Carsten Kollann** und **Dr. Justin Wolf** (Praktikumsleiter), **Berthold Fertig, Wolfgang Obert, Manfred Reinhart** und **Alois Ruf** (Werkstätten) für die Unterstützung bei den täglichen Herausforderungen des Laboralltags.

Besonders hervorheben möchte ich noch einmal **Dr. Rüdiger Bertermann**, ohne dessen Expertise auf dem NMR-Gebiet (insbesondere im Bereich des Festkörper-NMRs) keine zufriedenstellende Charakterisierung einiger hier beschriebener Verbindungen möglich gewesen wäre. Ebenso **Christoph Mahler** für die Messungen der exakten Massen.

An meine Forschungspraktikanten und Bachelorstudenten **Max Rang, Felix Ebert** und **Tobias Brückner** für die tolle menschliche und wissenschaftliche Zusammenarbeit und Begeisterungsfähigkeit.

Vielen Dank auch an die Kollegen **Dominic Prieschl, Alexander Herrmann, Uwe Schmidt, Valerie Paprocki, Anna Rempel, Florian Rauch, Jacqueline Ramler, Anna Hanft, Carina Brunecker, Dr. Marco Nutz, Lena Winner, Christian Saalfrank, Melanie Thaler** und erneut **Tobias Brückner** und **Max Rang** für freundschaftliche Diskussionen und Unternehmungen in und außerhalb des Arbeitskreises.

Besonderer Dank gilt meinen vielen Freunden, welche ich in meiner langen Zeit in Würzburg außerhalb des AKs kennengelernt habe und die Zeit hier unvergesslich gemacht haben. **Dr. Dominik Dolles, Anna Stecher, Vincent Briem, Giacomo Welsch, Ludwig Kemmer, Tobias Pfeuffer** und **Matthias Coeler**, um nur die Wichtigsten zu nennen. Ganz besonders meinem langjährigen Mitbewohner und Freund **Jonathan Brand**, welcher immer ein offenes Ohr für Gespräche und Probleme aller Art hatte. Danke auch an meinen guten Freund **Jürgen Reisinger** aus meiner Heimat. Ihr seid die Besten!

Ein großer Dank geht an alle ehemaligen und aktuellen Mitglieder des Arbeitskreises, die dafür sorgten, dass die Arbeitsatmosphäre (Diskussionen, Hilfsbereitschaft, Spaß) und die Arbeitsbedingungen (Gloveboxen, Lösungsmittel, Chemikalien und Laborabfälle) jederzeit ausgezeichnet waren. Entschuldigen möchte ich mich bei allen, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, es aber verdient hätten.

Den wichtigsten Anteil an dieser Arbeit haben zweifellos meine Eltern **Georg Meier** und **Renate Meier**, sowie mein Bruder **Christian Meier**. Ohne eure unablässige Unterstützung hätte weder dieses Studium, noch die Promotion gelingen können. Vielen Dank für eure bedingungslose und unablässige Rückendeckung in jeder Situation und Lebenslage, den wichtigen Halt in schwierigen Zeiten und das stets offene Ohr. Dafür von ganzem Herzen meinen Dank!

Abkürzungsverzeichnis

α, β, γ	Winkel	exp.	experimentell
Å	Ångström	Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
a. u.	frei wählbare Einheit (engl. arbitrary units)	°	Grad
B	Magnetfeld	g	Gramm
br	breit	gef.	Gefunden
Bu	Butyl	h	Stunde
bzw.	beziehungsweise	h ν	photolytische Bedingung
c	Konzentration	HOMO	highest occupied molecular orbital
ca.	cirka	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
cAAC	cyclisches Aminoalkylcarben	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
cm	Zentimeter	HV	Hochvakuum
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan	Hz	Hz
Cp	Cyclopentadienyl	<i>i</i> -	iso-
CO	Kohlenmonoxid	IMes	<i>N,N'</i> -Dimesitylimidazol-2-yliden
CV	Cyclovoltammetrie	J	Kopplungskonstante
Cy	Cyclohexyl	K	Kelvin
°C	Grad Celsius	kcal	Kilokalorien
d	Dublett	λ	Wellenlänge
δ	chemische Verschiebung	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Lutidin	2,6-Dimethylpyridin
dipp	2,6-Diisopropylphenyl	μ	micro
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	M	Molalität
E	Energie	max.	Maximum
E _{1/2}	Halbstufenpotential	Me	Methyl
E _{pa}	anodisches Spitzenpotential	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl)
E _{pc}	kathodisches Spitzenpotential	mg	Milligramm
ESR	electron spin resonance	min	Minute
Et ₂ O	Diethylether	MO	Molekülorbital
eV	Elektronenvolt		

n	natürliche Zahl	THF	Tetrahydrofuran
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben	Tol	Toluol
nm	Nanometer	UV/VIS	Ultraviolett-Sichtbar
NMR	nuclear magnetic resonance	V	Volt
<i>p</i> -	para-	xs	Überschuss (excess)
Ph	Phenyl	z.B.	zum Beispiel
ppm	parts per million		
Pr	Propyl		
%	Prozent		
R	organischer Rest		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett (NMR)/Sekunde (Zeitangabe)		
sog.	sogenannte		
t-	tert-		

Verzeichnis nummerierter Verbindungen:

- 1 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol
- 2 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol
- 3 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 4 1-N-Methylpyrrol--2,3,4,5-tetraphenylborol
- 5 1-Mesityl--2,3,4,5-tetraphenylborol
- 6 1-Bis(trimethylsilyl)amid-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 7 1-Bis(cyclohexylphosphanochloroplatin-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 8 1,3-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol
- 9 1,4-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol
- 10 1,3,5-Tris(2,3,4,5-tetraphenylboroly)benzol
- 11 1,1'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)ferrocen
- 12 2,5-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)thiophen
- 13 5,5'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2'-bithiophen
- 14 (1,1'-Biphenyl)-2-yl-diethylboran
- 15 5-Ethyl-dibenzo(b,d)borol
- 16 1-Phenyl-2,3,4,5-tetra-p-tolylborol
- 17 1,1-Dicyclopentadienyl-2,3,4,5-tetra(pentafluorophenyl)zirkonol
- 18 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetra(pentafluorophenyl)stannol
- 19 1-Brom-2,3,4,5-tetra(pentafluorophenyl)borol
- 20 1,2,3,4,5-Penta(pentafluorophenyl)borol
- 21 1,2,3,4-Tetrakis(2-methylthiophen-5-yl)-1,4-diiodobutadien
- 22 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis(5-methylthiophen-2-yl)borol
- 23 1-(2,4,6-Trifluoromethylphenyl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 24 1,3-Diphenyl-2-(2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenyl)-2,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[c]borol
- 25 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol·(Pyridin)
- 26 2,3,4,5-Tetraphenylfuran
- 27 Methoxy(phenyl)(1,2,3,4-tetraphenylbutadien-1-yl)boran
- 28 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylborepin
- 29 2,6-Dimethyl-1-(1,2,3,4,5-pentaphenylborol-2-yl)pyridin
- 30 4-Methyl-1-(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)pyridin·(4-Methylpyridin)
- 31 1,3-Dimesityl-2-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)imidazolidin
- 32 1-(2,3,4,5-Tetraphenylboroly)ferrocen
- 33 1,6-Dichloro-2,3,4,7,8,9,10-heptaphenyl-1,6-diboraspiro[4.5]deca-3,7,9-trien
- 34 2,3,4,5-Tetracarba-1,6-nido-hexaboran

- 35 Dicarbonyl(η -pentaphenylborol)nickel
- 36 Tricarbonyl(η -pentaphenylborol)eisen
- 37 2,3,4,5-Pentaphenyl-1,2-thiaborinin
- 38 1,2,3,4,5,6-Hexaphenylphosphaborinin
- 39 1,2,3,4,5,10-hexaphenyl-4,10-dihydrobenzoboroly[1,2,3]diazaborinin
- 40 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenyldihydro-1,3,2-diazaborepin
- 41 2,3,4,5,6,7,7-Heptaphenyl-7,8-dihydro-1,2-oxaborocin
- 42 6,7,8,9,10-Pentaphenyldodecahydrodibenzo-1,9-dioxa-2-boracycloundecin
- 43 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1,2-oxaborinin
- 44 Aminoboran
- 45 Borazin
- 46 1,1'-Biphenyl-2-yl(dichloroboranyliden)azan
- 47 Dibenzo-1,2-azaborinin
- 48 Methyl-2,3-diphenylthieno[2,3-e][1,2]azaborinin-6-carboxylat
- 49 Methyl-3-(2,3-diphenyl-1,2-azaborinin-6-yl)acrylat
- 50 1-Methyl-1,2-azaborinin
- 51 Allyl(allyl(phenyl)boranylidene)(ethyl)azan
- 52 1-Ethyl-2-phenyl-3,6-dihydro-1,2-azaborinin
- 53 1-Ethyl-2-phenyl-1,2-azaborinin
- 54 *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran
- 55 1,2-Di-*tert*-butyl-3-pinakolboran-4-phenyl-1,2-azaborinin
- 56 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-azaborinin
- 57 (((Allyl(methyl)amino)methyl)(vinyl)boranyl)di-*iso*-propylnickel
- 58 (1-Methyl-1,6-dihydro-1,3-azaborinin-3-yl)di-*iso*-propylnickel
- 59 (1-Methyl-1,3-azaborinin-3-yl)di-*iso*-propylnickel
- 60 (1-Methyl-1,3-azaborinan-3-yl)di-*iso*-propylnickel
- 61 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin
- 62 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(4-isopropylphenyl)-1,2-azaborinin
- 63 3,4,5,6-Pentaphenyl-2-mesityl-1-trimethylsilyl-1,2-azaborinin
- 64 3,4,5,6-Pentaphenyl-2-(thien-2-yl)-1-trimethylsilyl-1,2-azaborinin
- 65 3,4,5,6-Pentaphenyl-2-(pentafluorophenyl)-1-phenyl-1,2-azaborinin
- 66 3,4,5,6-Pentaphenyl-2-(pentafluorophenyl)-1-trimethylsilyl-1,2-azaborinin
- 67 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-1,3,2-diazaborol-2-yl))-1,2-azaborinin
- 68 Bis-1,3-(2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinino)benzol

- 69 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(mesityl)-1,2-azaborinin
- 70 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1-(mesityldiazenyl)-1,2-azaborinin
- 71 2,3,4,5,6-Pentaphenyl-1,2-azaborinin
- 72 5,7-Dimethylindazol
- 73 (4,5,6,7,8-Pentaphenyl-3-(trimethylsilyl)-1,2,3,4-triazaborocin·(2)
- 74 1-((2,6-Dibromo-4-methylphenyl)diazenyl)-2-mesityl-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2-azaborinin
- 75 1-(1-(2,6-Dibromo-4-methylphenyl)-2,3,4-triphenyl-1,2-azaborol-5-yl)-N-(2-mesityl-3,4,5,6-pentaphenyl-1,2-azaborinin-1-yl)-1-phenylmethanimin
- 76 2-Butyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin
- 77 3-Bromo-1-(tert-butyl dimethylsilyl)-2-chloro-1,2-azaborinin
- 78 [η^6 (2-Phenyl-1,2-azaborinin)(chromtricarboxyl)]
- 79 9-(tert-Butyl dimethylsilyl)-8-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-8,9,4,7-(amindiyliidenborandiyliiden)isobenzofuran-1,3-dion
- 80 4-Bromo-N,N-dimethylanilin
- 81 4-(Dimesitylboranyl)-N,N-dimethylanilin
- 82 Tributyl(4-(trimethylammonio)phenyl)borat
- 83 2,2'-Bithiophen
- 84 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(dimesitylboranyl)thiophen-2-yl)carbazol
- 85 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(1,3-diethyl-1,3-dihydrobenzo-[1,3,2-diazaborol-2-yl)thiophen-2-yl)carbazol
- 86 9-(5-(Dibromoboranyl)thiophen-2-yl)carbazol
- 87 9-(5-(Dibromoboranyl)thiophen-2-yl)carbazol·(IMes)
- 88 Bis(5-(dibromoboranyl)thiophen-2-yl)bis(IMe)diboren
- 89 Bis(thiophen-2-yl)bis(IMe)diboren
- 90 (9,9-Diethylfluoren-2,7-diyl)bis(dimesitylboran)
- 91 4,4'-Bis(dimesitylboranyl)-1,1'-biphenyl
- 92 2,7-Bis(dimesitylboranyl)pyren
- 93 5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2''-terthiophen
- 94 5,5'''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen
- 95 5,5''-Bis(dibromoboranyl)-2,2':5',2''-terthiophen
- 96 5,5'''-Bis(dibromoboranyl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen
- 97 5,5'''-Bis(dichloroboranyl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen
- 98 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen
- 99 5,5'''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-2,2':5',2''':5'',2'''-quaterthiophen
- 100 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen·(IMes)₂
- 101 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-2,2':5',2''-terthiophen·(cAAC)₂

- 102 5,5'''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen·(DMAP)₂
- 103 9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborol-1-yl)thiophen-2-yl)carbazol
- 104 1-(5-Methylfuran-2-yl)-2,3,4,5-tetraphenylborol
- 105 2-Methyl-5-(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)pyrrol
- 106 2-(2,3,4,5-Tetraphenylborolyl)thiophen
- 107 3,6-Di-*tert*-butyl-9-(4-(1,3-diethyl-1,3-dihydrobenzo[1,3,2]diazaborol-2-yl)phenyl)carbazol
- 108 3,6-Di-*tert*-butyl-9-(1,3-diethyl-1,3-dihydrobenzo[1,3,2]diazaborol-2-yl)carbazol
- 109 Trimethyl(5-(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)thiophen-2-yl)silan
- 110 9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborol-1-yl)thiophen-2-yl)carbazol·(IMes)
- 111 9-(5-(3,4,5,6-Tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin-2-yl)thiophen-2-yl)carbazol
- 112 3,4,5,6-Tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-2-(5-(trimethylsilyl)thiophen-2-yl)-1,2-azaborinin
- 113 9-(5-(Dimesitylboranyl)thiophen-2-yl)carbazol
- 114 (9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis(dibromoboran)
- 115 1,1'-(9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis(2,3,4,5-tetraphenylborol)
- 116 4,4'-Bis(dibromoboranyl)-1,1'-biphenyl
- 117 4,4'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-1,1'-biphenyl
- 118 1,3-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-cymantren
- 119 2,2'-(9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis(3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin)
- 120 4,4'-Bis(3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborinin-2-yl)-1,1'-biphenyl
- 121 3,4,5,6-Tetraphenylpyridazin
- 122 Phenyl-(2,6-dibromo-4-isopropylphenylimino)boran
- 123 1,4-Bis(2,6-dibromo-4-isopropylphenyl)-5-phenyl-1,2,3,4,5-tetrazaborol

Inhalt

I.	Einleitung	1
1.	Borole	1
1.1.	Grundlagen zur Aromatizität und der elektronischen Eigenschaften von Borolen	1
1.2.	Darstellung von Borolen	3
1.3.	Variation des Borolrückgrats	7
1.4.	Allgemeine Reaktivität und Ringerweiterung von Borolsystemen	11
2.	Azaborinine	18
2.1.	Die BN-Einheit und ihre Unterschiede zur CC-Doppelbindung	18
2.2.	Darstellung von 1,2-Azaborininen	20
2.3.	Darstellung von 1,4- und 1,3-Azaborininen	23
2.4.	Stickstoffinsertion in Borolverbindungen	24
2.5.	Reaktivität von 1,2-Azaborininen	29
3.	Donor-Akzeptor-Systeme und funktionelle Brückensysteme	31
3.1.	Donor-Akzeptor-Systeme	31
3.2.	Oligo- und Polythiophene	33
3.3.	Bor-funktionalisiertes <i>N</i> -Thienylcarbazol	35
3.4.	Fluoren-, Biphenyl- und Pyren-verbrückte Boranverbindungen	37
II.	Diskussion der Ergebnisse	39
1.	Borolsubstituierte Oligothiophene	39
1.1.	Darstellung der Silanvorstufen	39
1.2.	Darstellung der Boranvorstufen	40
1.3.	Darstellung und Charakterisierung der Oligoborol-verbindungen	42
1.4.	Synthese und Charakterisierung der Addukte	48
2.	Bor-funktionalisiertes 9-(Thien-2-yl)carbazol	56
2.1.	Darstellung und Charakterisierung der Borolverbindung	56
2.2.	Darstellung und Charakterisierung des Addukts 110	63

2.3.	Darstellung und Charakterisierung des Azaborinins	67
2.4.	Darstellung und Charakterisierung des Dimesitylboran-derivates 113	72
3.	Funktionalisierte Fluoren-und Biphenylderivate	78
3.1.	Fluoren- und Biphenyl-basierte Bisborole	78
3.2.	Fluoren- und Biphenyl-basierte Bis-1,2-Azaborinine	87
3.3.	Alternativer Reaktionspfad im Verlauf der Umsetzung von 115 mit Pentafluorophenylazid	91
III.	Zusammenfassung	94
IV.	Summary	99
V.	Experimentalteil	104
1.	Allgemeine Ausführungen.....	104
1.1.	Arbeitsmethoden	104
2.	Synthese und Charakterisierung.....	107
2.1.	Synthese der Oligothiophenverbindungen	107
2.2.	Synthese der 9-(Thien-2-yl)carbazolyl-substituierten Verbindungen.....	115
2.3.	Synthese der Fluoren- und Biphenylderivate	119
VI.	Anhang	123
VII.	Literaturverzeichnis.....	127

I. Einleitung

1. Borole

Borole sind fünfgliedrige, intensiv gefärbte, ungesättigte Heterocyclen, welche aus vier Kohlenstoff- und einem Boratom in sp^2 -Konfiguration aufgebaut sind. Aufgrund der vier formal cyclisch-konjugierten π -Elektronen werden diese als Antiaromaten klassifiziert. Hierbei handelt es sich um ein von *Hückel* und *Breslow* eingeführtes Konzept, nach welchem planare, cyclisch-konjugierte $4n$ π -Elektronensysteme eine elektronische Destabilisierung erfahren. Für Borolverbindungen resultiert daraus eine sehr hohe Reaktivität, insbesondere gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Im Folgenden werden nun die elektronische Natur, gängige Zugangsmethoden, wichtige Vertreter sowie allgemeine und spezielle Reaktionsmuster näher beleuchtet.

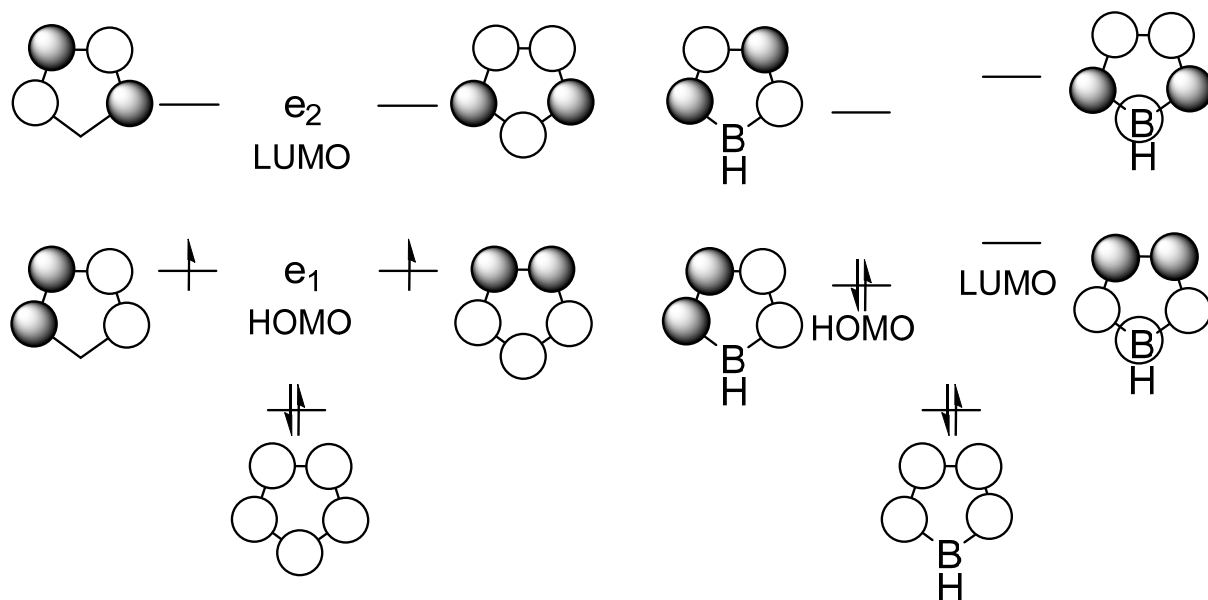
1.1. Grundlagen zur Aromatizität und der elektronischen Eigenschaften von Borolen

Aromatizität stellt eines der essentiellen Konzepte der Chemie dar, was sich in über 60000 Arbeiten zu „aromatisch“ oder „Aromatizität“ zwischen 1981 und 2000 widerspiegelt.^[1] Erste qualitative Einblicke in die elektronische Struktur einfacher π -Systeme wurden durch die *Hückel-Molekülorbital-Theorie* (HMO-Theorie) ermöglicht.^[2] Diese räumt planaren, cyclischen Kohlenwasserstoffe mit $4n + 2$ π -Elektronen in einem vollständig konjugierten System eine zusätzliche thermodynamische Stabilisierung im Vergleich zu den entsprechenden lokalisierten Resonanzstrukturen ein, welche auf die Delokalisierung der Elektronendichte über die gesamte π -Ebene zurückzuführen ist. Im Gegenzug wurde durch *Ronald Breslow* das Konzept der Aromatizität durch „*antiaromatische*“ Systeme erweitert, bei welchen eine cyclische Konjugation von $4n$ π -Elektronen mit einer thermodynamischen Destabilisierung verbunden ist.^[3-4] Diese entgegengesetzten Beiträge führen zu fundamentalen Unterschieden zwischen Molekülen „*aromatischer*“ und „*antiaromatischer*“ Natur, welche sich in strukturellen, energetischen und

magnetischen Eigenschaften sowie einer signifikant höheren Reaktivität „antiaromatischer“ Systeme widerspiegeln.^[5-6]

Als Prototyp eines antiaromatischen Systems wird im Allgemeinen das Cyclopentadienyl-Kation $C_5H_5^+$ angesehen. Der formale Austausch des CH^+ -Fragments durch eine BH-Einheit liefert hierbei die isoelektronische Neutralverbindung 1*H*-Borol (C_4H_4BH).^[7]

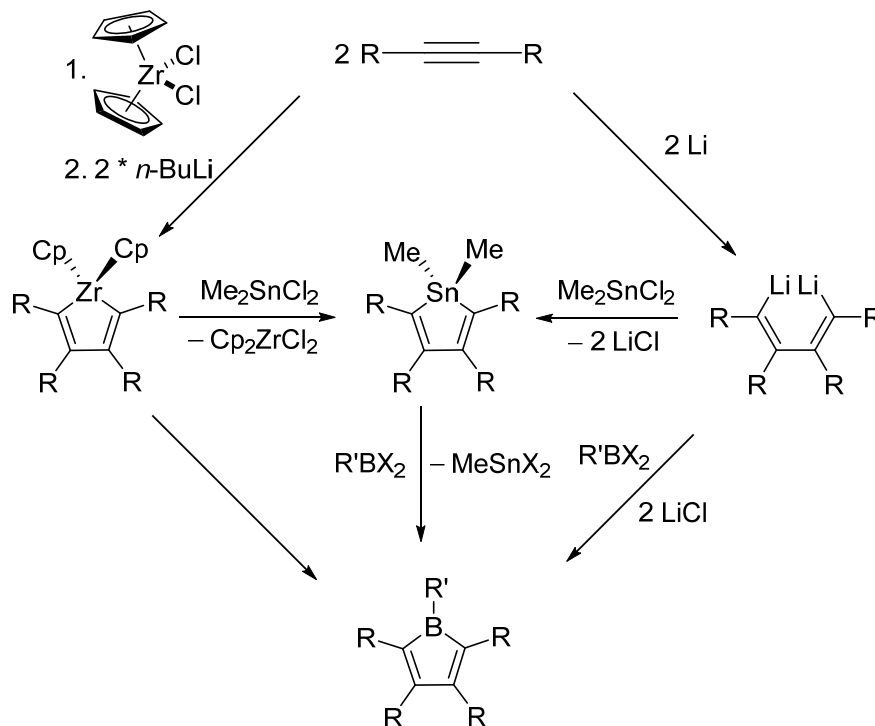
Der elektronische Grundzustand des Cyclopentadienylkations ist ein D_{5h} -symmetrischer Triplettzustand mit zwei ungepaarten Elektronen in den entarteten e_1 -Molekülorbitalen (Schema 1). Im Gegensatz dazu ist die Symmetrie im 1*H*-Borol auf C_{2v} erniedrigt, was in einer Aufhebung der Entartung und energetischen Anhebung der symmetrischen gegenüber den kaum beeinflussten antisymmetrischen Orbitalen resultiert.^[8] Dies führt zu einem Singulett-Grundzustand, in dem das höchstbesetzte Molekülorbital mit zwei gepaarten Elektronen besetzt ist.^[9] Als direkte Folge resultiert zudem ein sehr geringer HOMO-LUMO-Abstand, weshalb Borolverbindungen im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und eine typische intensive Färbung aufweisen. Die besondere energetische Lage der Grenzorbitale bedingt auch, dass zur Isolierung freier Borole der C_4B -Grundkörper sterisch, zum Beispiel durch Phenylgruppen, ausreichend abgeschirmt werden muss.^[10]



Schema 1: Vergleich der Molekülorbitale vom Cyclopentadienylkation und 1*H*-Borol.

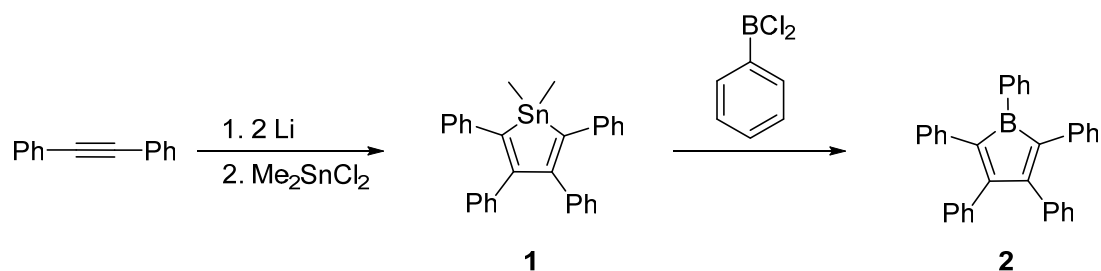
1.2. Darstellung von Borolen

Die Darstellung von Borolverbindungen wurde über verschiedene Routen bewerkstelligt. Die Basis für Tetraphenyl-substituierte Borole stellt hierfür meist (*E,E*)-(1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien-1,4-yliden)dilithium dar. Durch direkte Metathese mit den entsprechenden Dihalogenboranen werden so Borole mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Boratom, wie beispielsweise das Mesityl-substituierte Derivat zugänglich (Schema 2).^[8, 11] Die gängigste Methode stellt jedoch die Transmetallierungsreaktion dar, wofür das Dilithiobutadien zunächst mit Me_2SnCl_2 zum entsprechenden Stannol umgesetzt wird, welches im Anschluss mit einem Dihalogenboran durch einen Zinn-Bor-Austausch in das gewünschte Borol überführt wird.^[8, 10] 1994 wurde durch *Fagan et. al.* eine weitere Transmetallierungsreaktion zur Darstellung von Borolen vorgestellt. Hier wurde ein Alkin mit Cp_2ZrCl_2 zu einem Zirkonol umgesetzt, welches anschließend einen Zirkonium-Bor-Austausch mit Phenyldichlorboran unterzogen wurde.^[12]



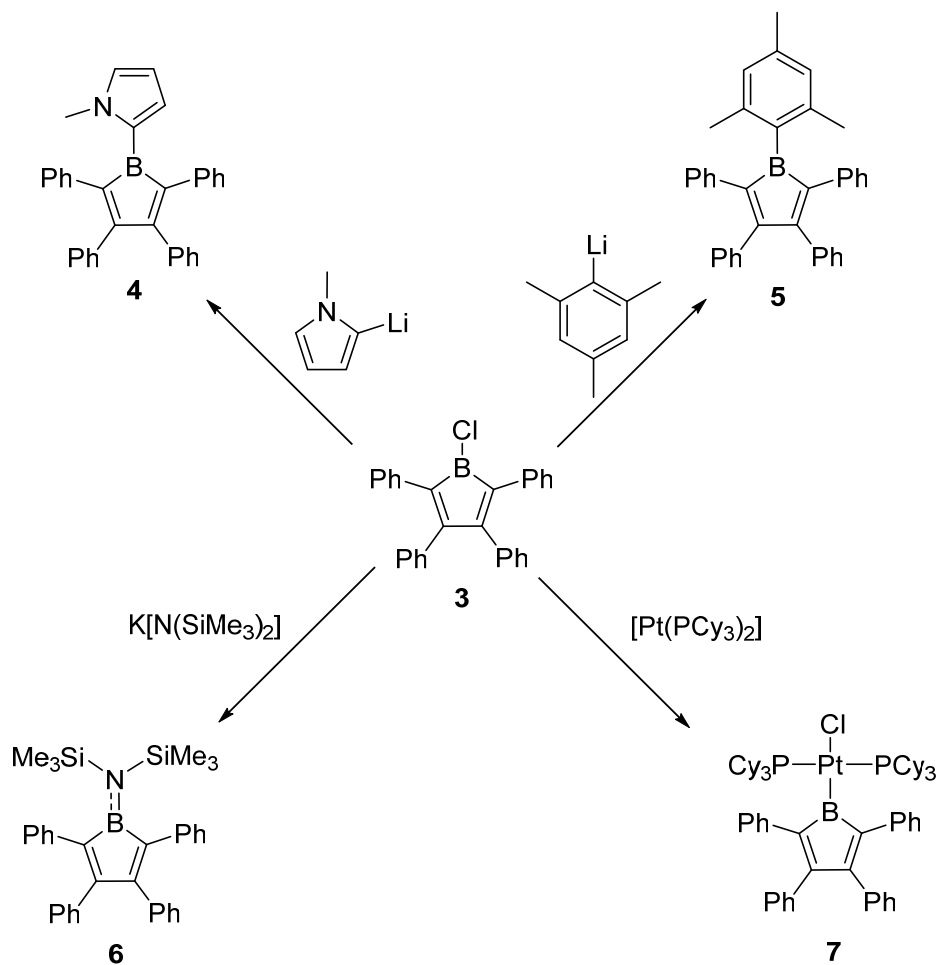
Schema 2: Verschiedene Synthesewege zu Borolverbindungen.

Von *Eisch* wurde 1969 durch den Zinn-Bor-Austausch das erste stabile, isolierbare Pentaphenylborol (**2**) dargestellt (Schema 3).^[10] Bereits acht Jahre zuvor wurde die Synthese von **2** durch direkte Salzmetathese beschrieben, dessen Isolation sich jedoch im Nachhinein als misslungen herausstellte. Dies ist auf eine erfolgte, wässrige Aufarbeitung zurückzuführen, infolgedessen ein blassgelbes Hydrolyseprodukt an Stelle des eigentlich tiefblauen Pentaphenylborols erhalten wurde.^[13] Der erste strukturelle Beweis von **2** wurde von Braunschweig 2008 erbracht.



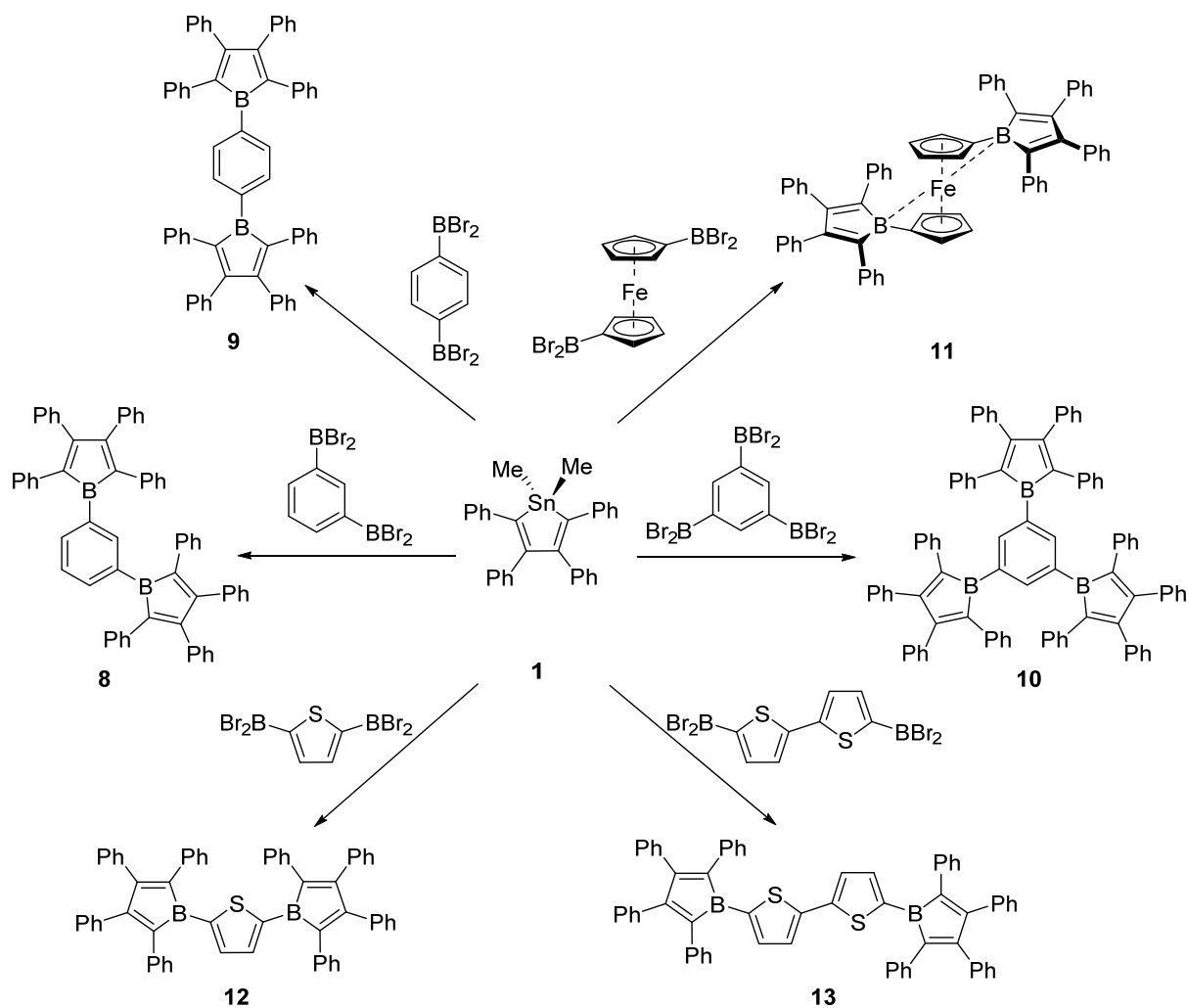
Schema 3: Darstellung von Pentaphenylborol (**2**).

Der direkte Austausch des borgebundenen Halogenids am Chlorborol wurde 2008 durch *Braunschweig et. al.* vorgestellt. Durch den Zinn-Bor-Austausch wurde zunächst **3** durch Umsetzung von Stannol (**1**) mit BCl_3 dargestellt und anschließend mit $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ zum Aminoborol **6** umgesetzt.^[14] Auf Basis dieser Reaktivität konnten weitere Borole ausgehend von **1** erhalten werden (Schema 4). So wurde das Chloratom u.a. durch 1-Methylpyrrol- (**4**) und Mesitylsubstituenten (**5**) ersetzt.^[11, 15] Auch die klassische oxidative Addition an Übergangsmetalle konnte durch Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ bewerkstelligt werden, wodurch das Platin-substituierte Borol **7** zugänglich wurde (Schema 4).^[16]



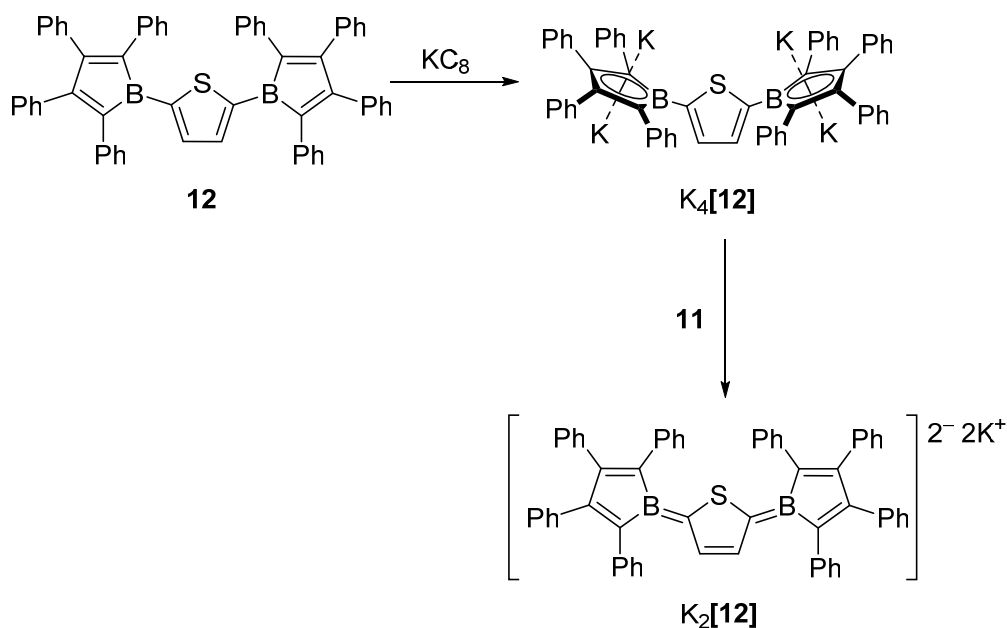
Schema 4: Reaktivität des Chlorborols (**1**) gegenüber verschiedenen Substraten

Neben Monoborolen wurden auch Phenyl- (**8,9,10**) Thiophen- (**12,13**) sowie metallkomplexverbrückte (**11**) Oligoborole ausgehend vom Stannol **1** mithilfe der Zinn-Bor-Austauschmethode dargestellt.^[15, 17-21] Dabei ist insbesondere die Wechselwirkung der Borolylgruppen über das konjugiertes π -System des verbrückenden Spacers im Hinblick auf eine elektronische Kommunikation von besonderem Interesse. So konnten durch Realisierung der Bis- (**8,9**) und Trisborole (**10**) erste Erkenntnisse über die intramolekulare Wechselwirkung mehrerer Borolylgruppen in Abhängigkeit der Position am Aromatenspacer erhalten werden.^[18] Durch analoge Funktionalisierung von Ferrocen (**11**) wurden diese Erkenntnisse um Interaktionen mit d-Orbitalen von Übergangsmetallen erweitert (Schema 5).^[19]



Scheme 5: Synthese verschiedener Oligoborole über Zinn-Bor-Austauschreaktionen.

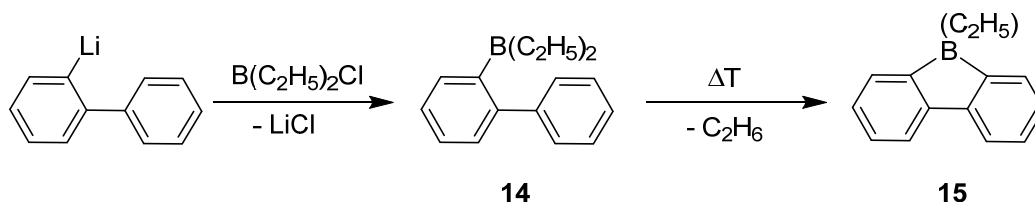
Auch die organischen Heteroaromaten Thiophen und 2,2'-Bithiophen wurden als Spacer in den Bisborolen **12** und **13** eingesetzt, wobei insbesondere deren Redoxverhalten und deren optische Eigenschaften untersucht wurden. **12** konnte durch Reduktion mit KC_8 zum Tetraanion $K_4[12]$ und anschließend durch eine Komproportionierungsreaktion zum Dianion $K_2[12]$ umgesetzt werden, welches einen biradikalischen Charakter aufweist (Schema 6). Die Veränderung der HOMO-LUMO-Abstände konnte hierbei durch UV/VIS-Spektroskopie quantifiziert werden. Während **12** zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max} = 566$ nm und $\lambda_{max} = 395$ nm zugeordnet wurden, zeigt das Dianion $K_2[12]$ lediglich eine Bande bei $\lambda_{max} = 800$ nm. Die starke Rotverschiebung von 234 nm gegenüber **12** wurde auf die Erniedrigung des HOMO-LUMO-Abstands durch Redoxdotierung zurückgeführt. [17]



Schema 6: Reduktion und Komproportionierung von **12** zum Borol-Dianion $\text{K}_2[\text{12}]$.

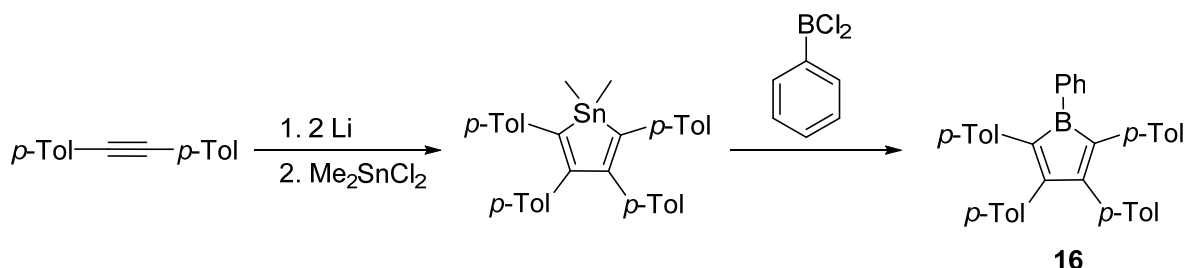
1.3. Variation des Borolrückgrats

Neben der Variation des Substituenten am Boratom wurde auch der Austausch der Phenylgruppen im Rückgrat durch andere funktionelle Gruppen untersucht. Die unsubstituierte Stammverbindung *1H*-Borol wurde zwar noch nicht synthetisch realisiert, aber durch quantenchemische Rechnungen angehend untersucht.^[9, 22] Bereits 1963 wurde ein alternatives Substitutionsmuster beschrieben, wobei die Borolfunktionalität durch intramolekularen Ringschluss in ein polycyclisches Aromatensystem (**15**) eingebettet werden konnte (Schema 7).^[23]



Schema 7: Synthese eines polycyclischen Borols (**15**).

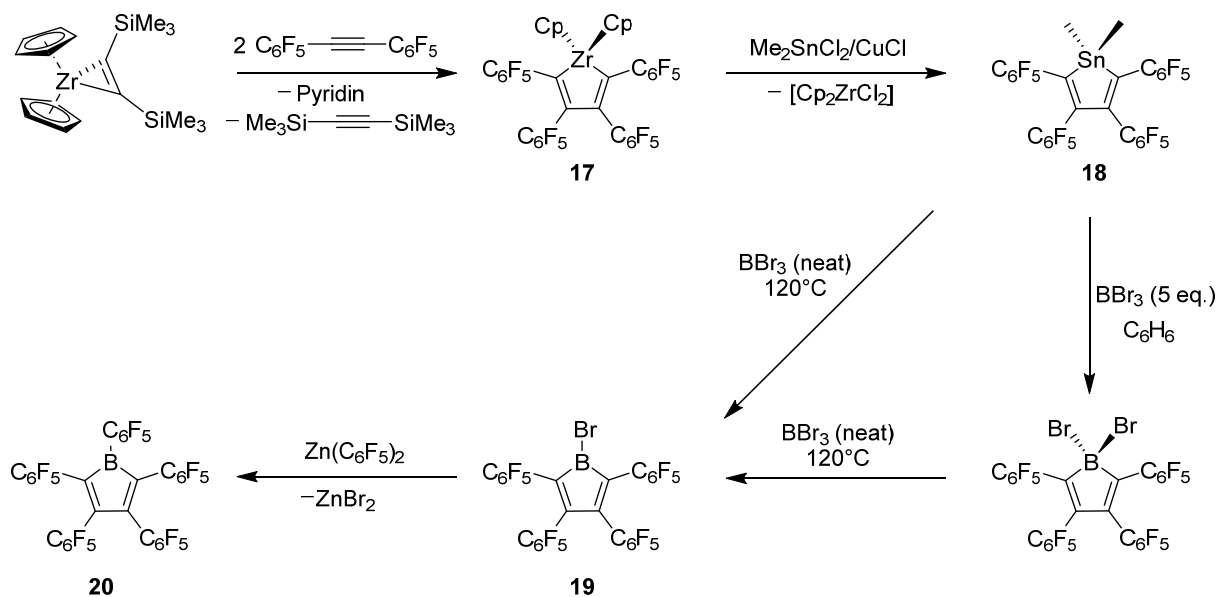
Von *Eisch* wurde auf analoge Weise zum Pentaphenylborol **2** ausgehend von 2-Butin das 1-Phenyl-2,3,4,5-tetra-*p*-tolylborol (**16**) dargestellt. **16** stellt damit auch den ersten Vertreter der monocyclischen Borole mit variiertem Rückgrat dar (Schema 8).^[8]



Schema 8: Synthese des ersten monocyclischen Borols **16** mit verändertem Rückgrat.

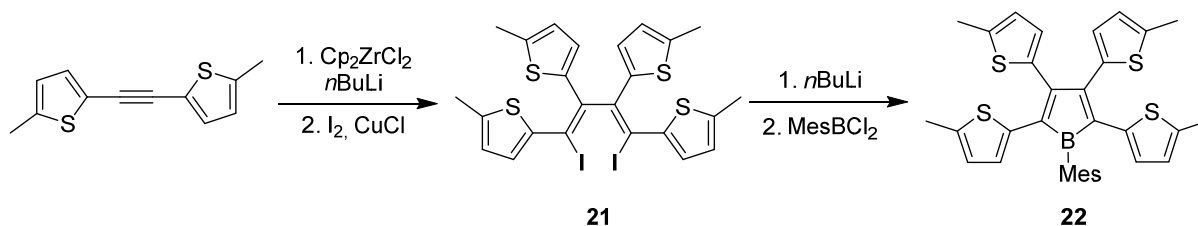
Der Arbeitsgruppe um Piers gelang die Synthese des perfluorierten Analogons von Pentaphenylborol mit C_6F_5 -Substituenten im Borolrückgrat.^[24] Der experimentelle Zugang erfolgte über das Zirkonol **17**, welches in das Stannol **18** und anschließend über einen Zinn-Bor-Austausch in die gewünschten Borole **19** und **20** überführt wurde (Schema 9). Zusätzlich konnte hierbei gezeigt werden, dass sich auch Organozinkverbindungen für die direkte Substitutionschemie an Halogenborolen eignen. Der elektronenziehende Effekt der C_6F_5 -Substituenten wurden spektroskopisch in einer Blauverschiebung im UV/VIS-Spektrum ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$) nachgewiesen.^[24]

Einleitung



Schema 9: Synthese des elektronenarmen Borols **20**.

Um komplementär dazu den Einfluss elektronenreicher Substituenten im Rückgrat zu untersuchen, wurde von *Yamaguchi et al.* das Tetrathienylborol **22** dargestellt und auf dessen elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften untersucht. Die hierbei verwendete Syntheseroute ist in Schema 10 skizziert und verläuft über das Butadienderivat **21**.^[25]

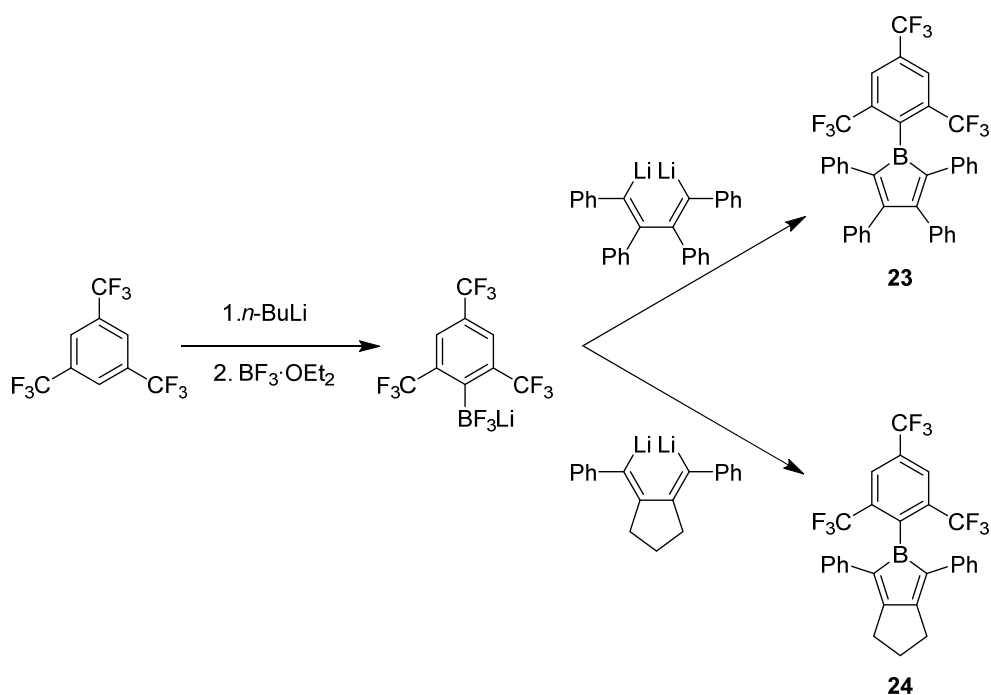


Schema 10: Syntheseweg des Borols **22** mit einem elektronenreichen Rückgrat.

Der elektronische Einfluss der Donorsubstituenten zeigt sich zum einen im UV/VIS-Spektrum von **22**, welches ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 735$ nm aufweist. Dieser Übergang ist im Vergleich zum Pentaphenylborol (**2**) ($\lambda_{\max} = 560$ nm) deutlich rotverschoben ($\delta\lambda_{\max} = 175$ nm), was auf eine signifikante Erhöhung der energetischen

Lage des HOMO's hindeutet.^[25-26] Zum anderen unterstützt das Cyclovoltammogramm von **22** diesen Befund weiter. Demnach wird der für Borole typisch reversible Redoxprozess für die Reduktion des Borolgrundgerüsts für **22** ($E_{1/2} = -1.57$ V) bei deutlich positiverem Potential aufgefunden als bspw. beim Ferrocenylborol ($E_{1/2} = -1.96$ V). Dies wurde als weiteres Indiz für die hohen Elektronenakzeptoreigenschaften des Tetrathienylrückgrats interpretiert.^[19, 25]

Mit dem Ziel, die Empfindlichkeit von Borolen gegenüber Wasser und Luftsauerstoff zu senken, wurde 2015 von *Marder et al.* die Fluoromesitylgruppe als Substituent am Bor eingeführt (Schema 11). Hierbei wurden sowohl Spezies mit Tetraphenyl- (**23**), als auch mit variiertem Rückgrat (**24**) untersucht. In beiden Fällen wurde eine neuartige Syntheseroute unter Verwendung von Organotrifluorboratsalzen angewandt,^[27] da sich gängige Borylierungsmethoden (Salzeliminierung mit BCl_3) bei fluorierten Verbindungen aufgrund von Halogenaustauschreaktionen als ungeeignet erwiesen haben.^[28]



Schema 11: Synthese von Borolen mit signifikant erhöhter Stabilität.

Interessanterweise sind die Borole **23** und **24** trotz des sterischen Anspruchs der *ortho*-CF₃-Gruppen zur Ausbildung von Lewis-Basen-Addukten in der Lage, was mit der Lewis-Base Pyridin erfolgreich demonstriert wurde. Die niedrigen Reduktionspotentiale von $E_{1/2} = -1.57$ V (**23**) bzw. $E_{1/2} = -1.69$ V (**24**) (gegen Fc/Fc⁺) wurden indes erneut als Beleg für eine unverändert hohe Elektronenakzeptorfähigkeit der Borole interpretiert, wobei der negative Shift von **23** zu **24** dem elektronenreichen Substituenten im Rückgrat zugesprochen wurde.^[27]

1.4. Allgemeine Reaktivität und Ringerweiterung von Borolsystemen

Die Reaktivität von Borolen wird maßgeblich durch die Aufhebung des antiaromatischen Charakters sowie die Besetzung des freien p_z-Orbitals am Boratom bestimmt. Der Angriff eines Substrats erfolgt hierbei auf das unbesetzte p_z-Orbital am Bor oder am konjugierten π-System, welches als Dien in Diels-Alder-artigen Reaktionen agieren kann (Abbildung 1).^[29]

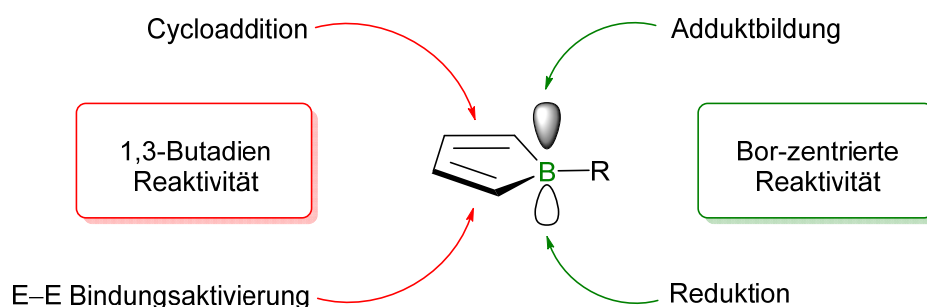
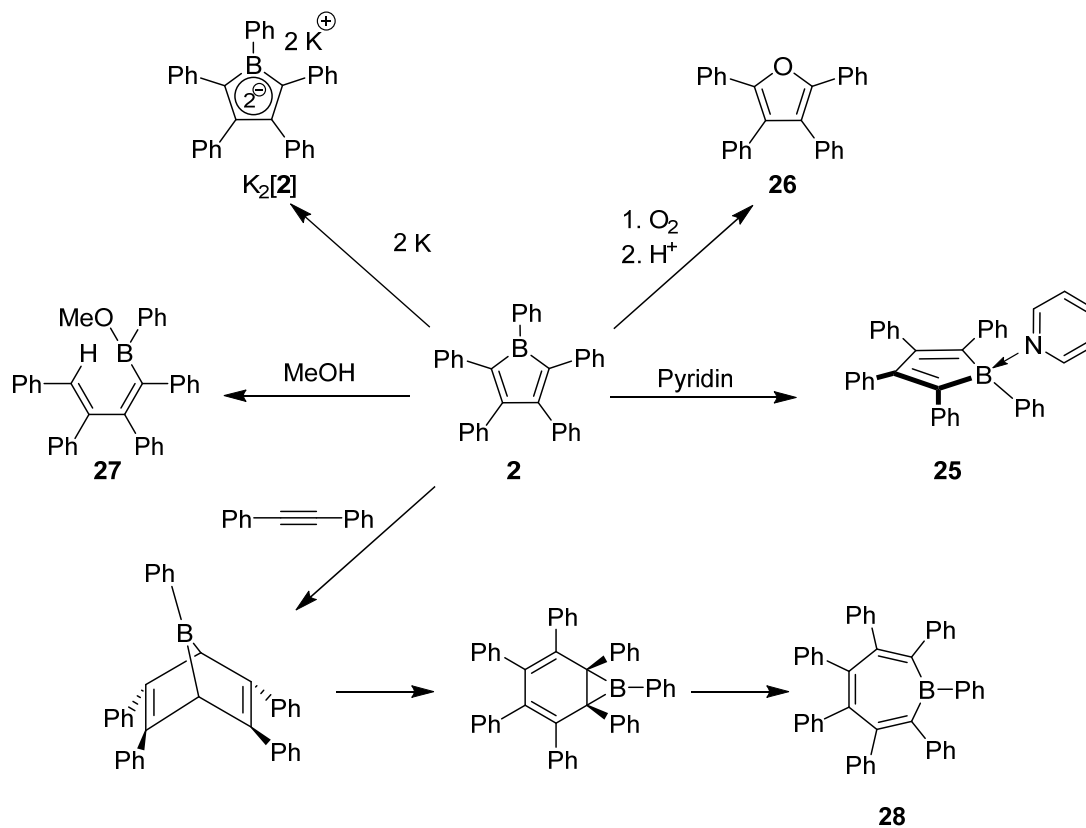


Abbildung 1: Allgemeine Reaktivität von freien Borolen.

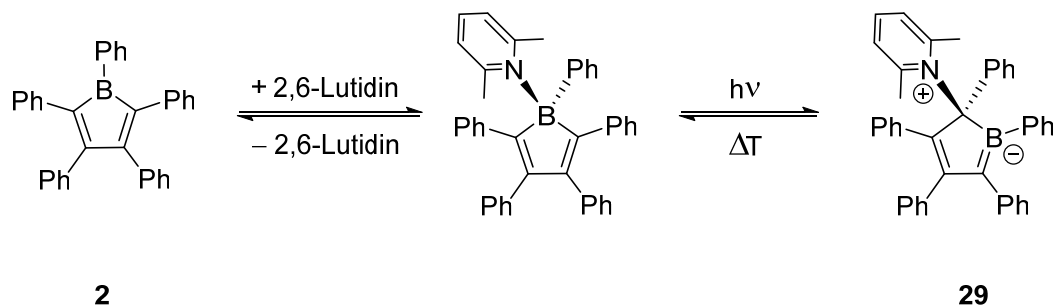
Die ersten Untersuchungen wurden am Pentaphenylborol (**2**) in Form von Addukten mit Pyridinbasen (**25**) sowie Ringöffnungs- (**27**), Oxidations- (**26**) und Reduktionsreaktionen (K₂[**2**]) vorgenommen.^[8] So wurde mit Diphenylacetylen eine

4+2-Cycloaddition mit anschließender Umlagerung zum Heptaphenylborepin (**28**) beobachtet (Schema 12).^[30]



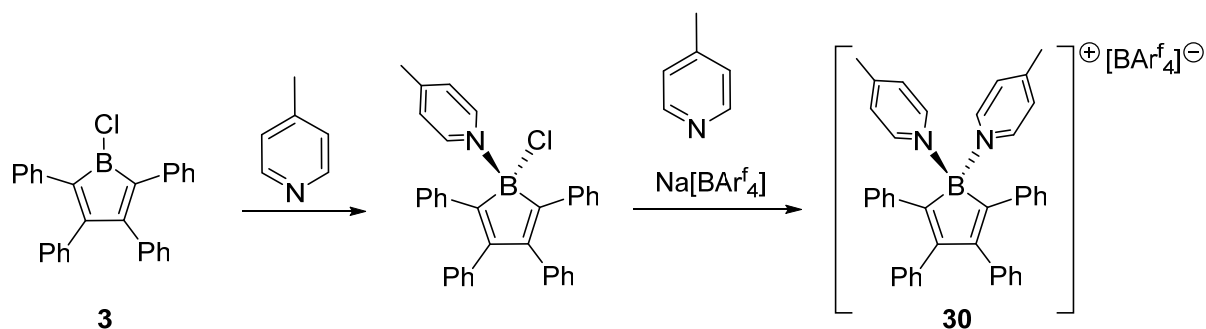
Schema 12: Erste Reaktivitätsuntersuchungen zu freien Borolen.

Von *Braunschweig* wurden weiterführende Untersuchungen zu Basenaddukten von Borolen durchgeführt. So bildet Pentaphenylborol (**2**) mit 2,6-Lutidin ein reversibles Addukt, welches durch Bestrahlung mit UV-Licht eine durch thermische Behandlung ebenfalls reversible Umlagerung zu **29** vollzieht (Schema 13).^[31]



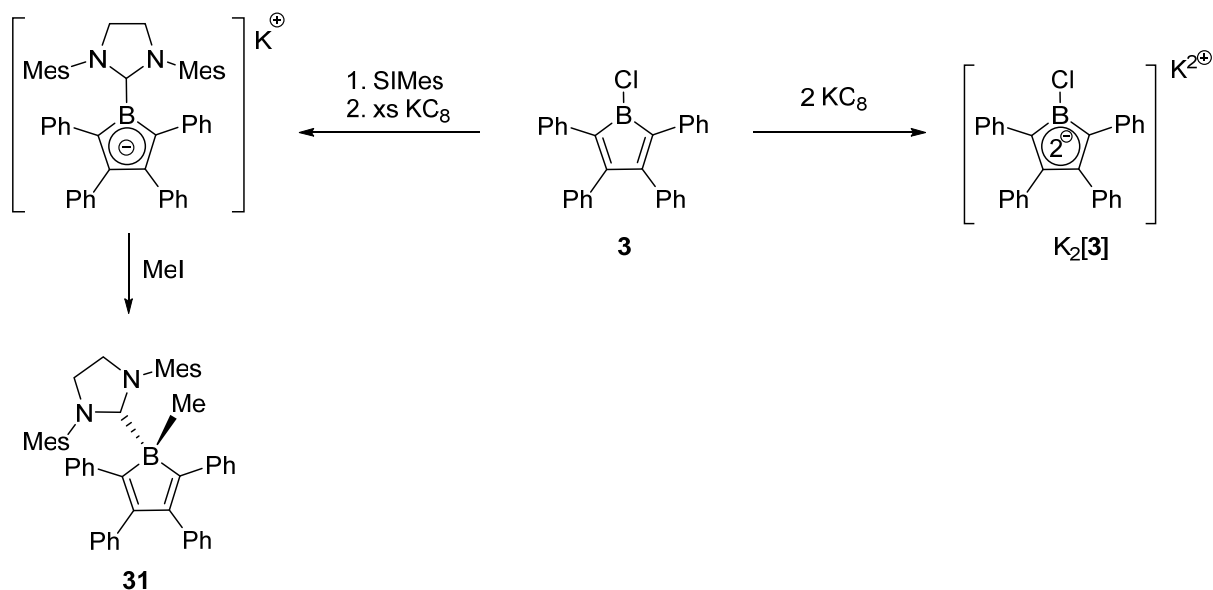
Schema 13: Darstellung des 2,6-Lutidin-Addukts von **2** und seine (reversible) Umlagerung zu **29**.

Durch die Reaktion von Chlorborol (**3**) mit einem Äquivalent 4-Methylpyridin konnte ein Basenaddukt generiert werden, welches für eine nucleophile Substitution am Bor geeignet ist. Durch nachfolgende Umsetzung mit $\text{Na}[\text{BAr}^f_4]$ wurde das Halogenid abstrahiert und durch ein weiteres Äquivalent 4-Methylpyridin ersetzt, wodurch das Boroniumkation **30** erhalten wurde. (Schema 14).^[14]



Schema 14: Darstellung des 4-Methylpyridin-Addukts von **3** und anschließender, nucleophile Substitution zum Boroniumkation **30**.

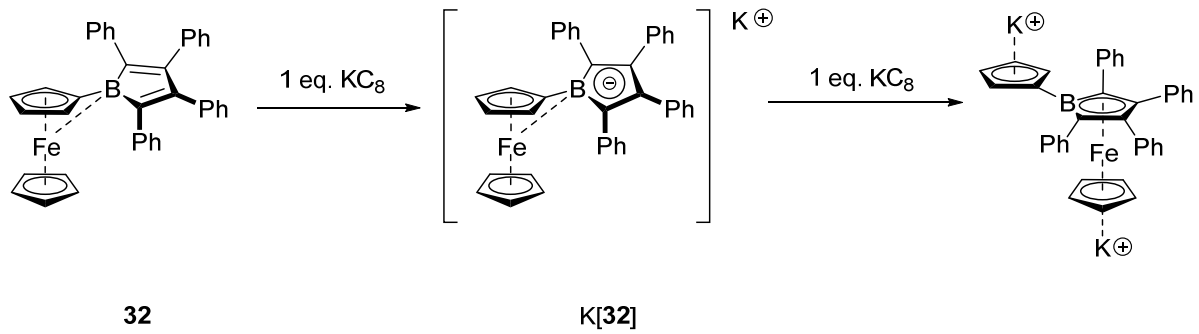
Ein interessantes Reduktionsverhalten wurde ebenfalls am Chlorborol (**3**) beobachtet (Schema 15).



Schema 15: Links: Adduktbildung von Chlorborol (**3**) mit SIMes-Addukts mit anschließender Reduktion und Funktionalisierung zu **31**. Rechts: Reduktion des Chlorborols (**3**).

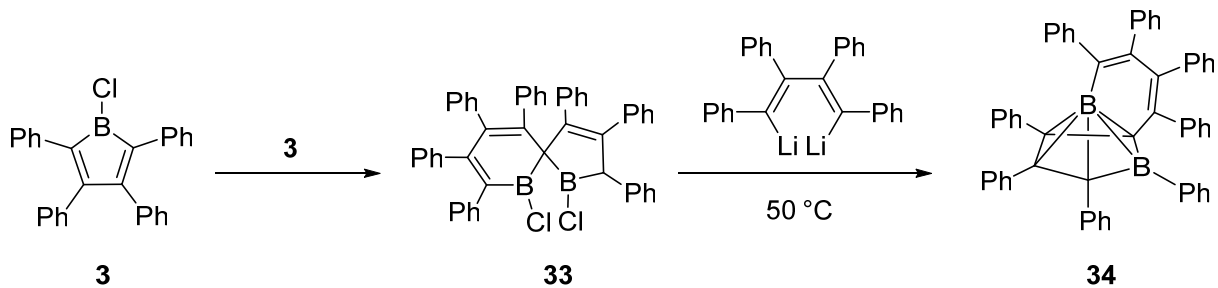
Wird zunächst das Addukt mit SIMes gebildet, verläuft die nachfolgende Reduktion mit einem Überschuss KC_8 zu einem π -Borylanion, welches nucleophilen Charakter am Bor zeigt. Dies konnte an einer nachfolgenden, nucleophilen Substitution an Methylodid zum Boroladdukt **31** gezeigt werden. Bei Reduktion des neutralen Borols **3** mit zwei Äquivalenten KC_8 wurde wiederum ein Dianion $\text{K}_2[\mathbf{3}]$ analog zu $(\text{K}_2[\mathbf{2}])$ erhalten (Schema 15).^[32-33]

Ein weiterer, ungewöhnlicher Reduktionsverlauf wurde durch die Umsetzung von Ferrocenylborol (**32**) mit KC_8 beobachtet. Nach Reduktion zum Boroldianion $\text{K}_2[\mathbf{32}]$, welches isoelektronisch zum Cyclopentadienylanion ist, wurde eine Migration des Dianions zum Eisenzentrum beobachtet, was in einem stärkeren π -donierenden Effekt im Vergleich zum Cyclopentadienylanion begründet liegt (Schema 16).^[34]



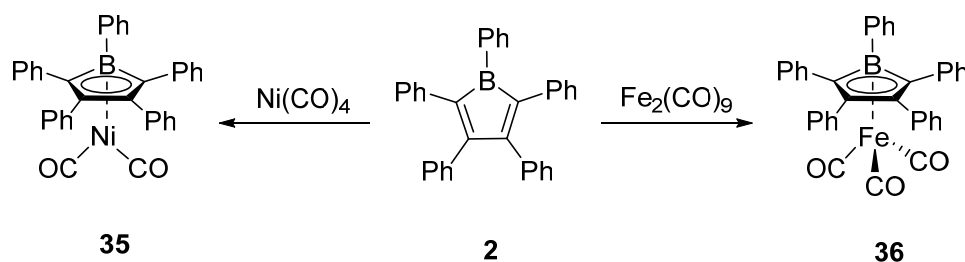
Schema 16: Schrittweise Reduktion von **32** mit anschließender Migration des Dianions.

Unter milder Erwärmung zweier Äquivalente von Chlorborol (**3**) wurde die Bildung eines spiro-cyclischen Borans **33** beobachtet. Dieses kann durch weitere Umsetzung mit *(E,E)*-(1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien-1,4-yliden)dilithium selektiv in die Clusterverbindung **34** überführt werden (Schema 17).^[33, 35]



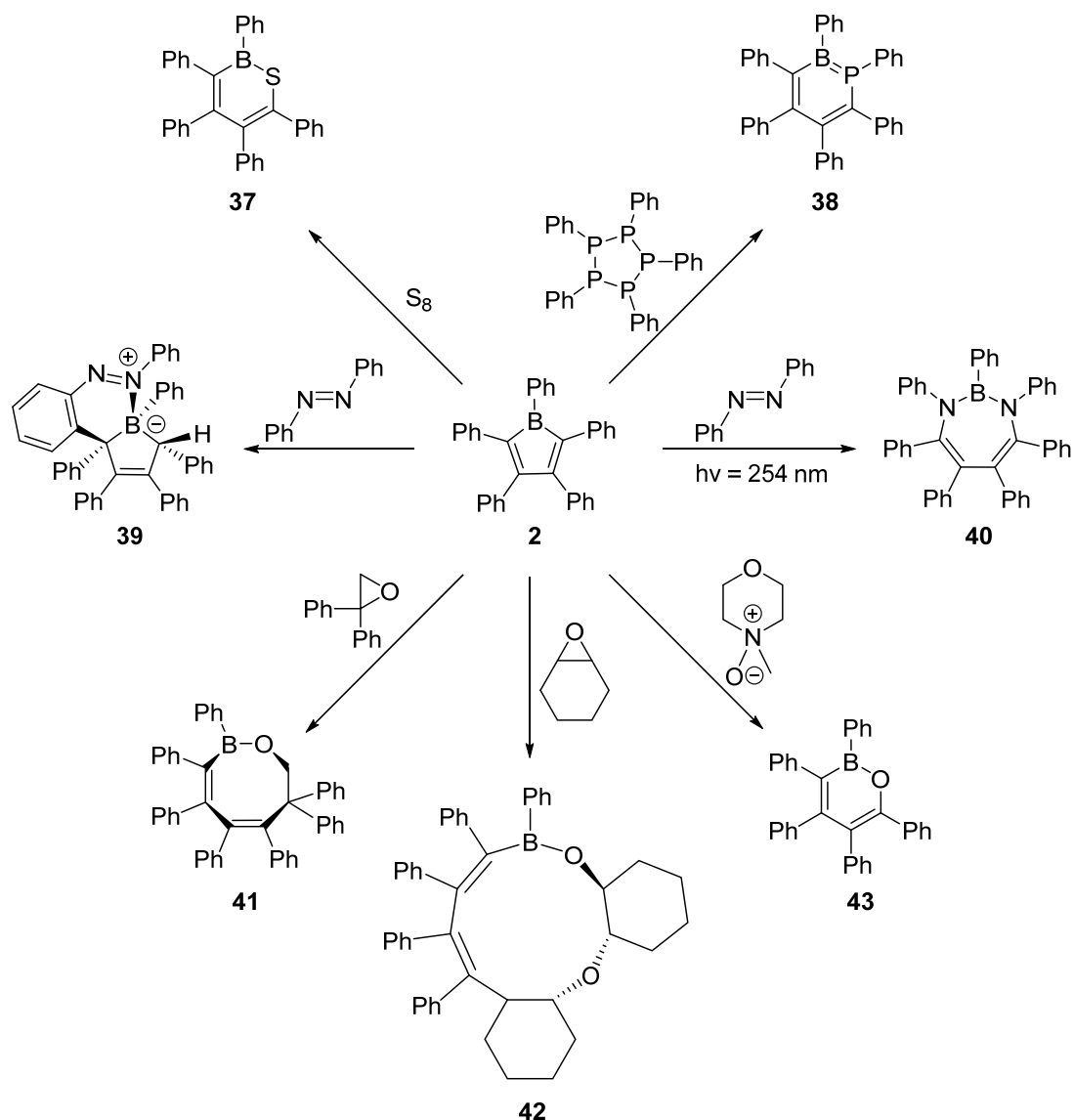
Schema 17: Bildung des spiro-cyclischen Borans **33** mit nachfolgender Umsetzung zur Clusterverbindung **34**.

Die Darstellung von Halbsandwichkomplexen konnte ausgehend vom Pentaphenylborol (**2**) bereits 1977 von *Herberich* gezeigt werden. Durch Umsetzung von **2** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden auf diese Weise die Komplexe **35** und **36** erhalten (Schema 18).^[36]



Schema 18: Darstellung der Borol-basierten Halbsandwichkomplexe **35** und **36**.

Bedeutende Fortschritte wurden in jüngerer Zeit bei der Entwicklung von Benzol-Analoga durch Ringerweiterung von Borolen erzielt.^[37-39] Die bekanntesten Vertreter stellen hierbei die 1,2-Azaborinine dar, welche im nachfolgenden Kapitel noch ausführlicher behandelt werden. Analog zu diesen wurde ebenfalls 1,2-Thioborinine (**37**) bzw. 1,2-Phosphaborinine (**38**) durch Umsetzung mit elementarem Schwefel bzw. Ph_5P_5 realisiert.^[40-41] Die verwandten stickstoffhaltigen Heterocyclen **39** und **40** wurden selektiv durch Umsetzung von Pentaphenylborol (**2**) mit 1,2-Diphenyldiazen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen dargestellt. Unter Lichtausschluss wurde das tricyclische Produkt **39** gebildet, während unter photolytischen Bedingungen die Insertion beider Stickstoffatome zum Diazaborepin **40** bevorzugt ablief (Schema 19).^[42]



Schema 19: Insertionsreaktionen von Borolen unter Bildung größerer Heterocyclen.

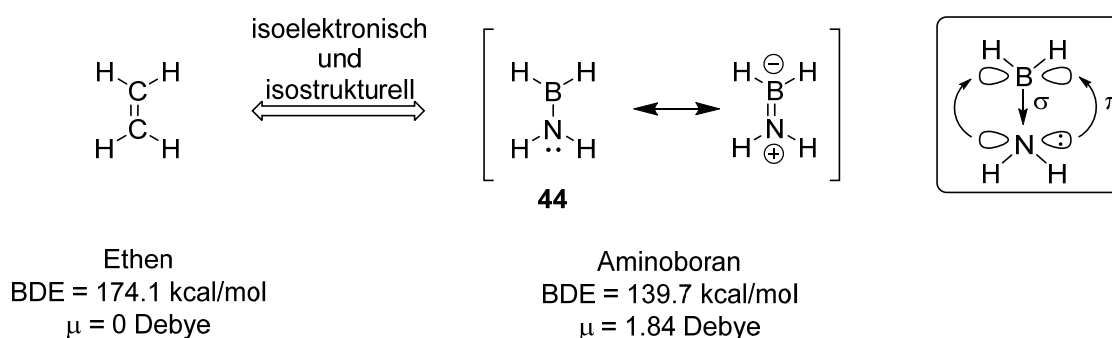
Bei der Umsetzung mit sauerstoffhaltigen Spezies wurden ebenfalls mehrere interessante Struktur motive beobachtet. So wurden Epoxide als vollständige Einheit in den Borolgrundkörper eingebaut, wobei die Anzahl der insertierten Epoxidmoleküle durch Variation der chemischen Substituenten am Grundkörper beeinflusst werden kann. Mit 1,1-Diphenylepoxid wurde die Bildung des Oxaborozins **41** bewerkstelligt, wohingegen zwei Moleküle Cyclohexylepoxid hingegen unter Bildung des Dioxaboracycloundecins **42** eingebaut werden.^[43] Die Synthese eines 1,2-Oxaborinins (**43**) wurde durch Verwendung von *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid ermöglicht.^[44]

2. Azaborinine

Nach einem kurzen Überblick über bekannte Insertionen von Heteroatomen in den Borolgrundkörper wird im Folgenden die Substanzklasse der Azaborinine im Detail vorgestellt. Bei diesen handelt es sich um sechsgliedrige, cyclisch-konjugierte Benzolanaloga, bei denen formal eine C=C-Doppelbindungseinheit durch eine B=N-Einheit ersetzt wurde.

2.1. Die BN-Einheit und ihre Unterschiede zur CC-Doppelbindung

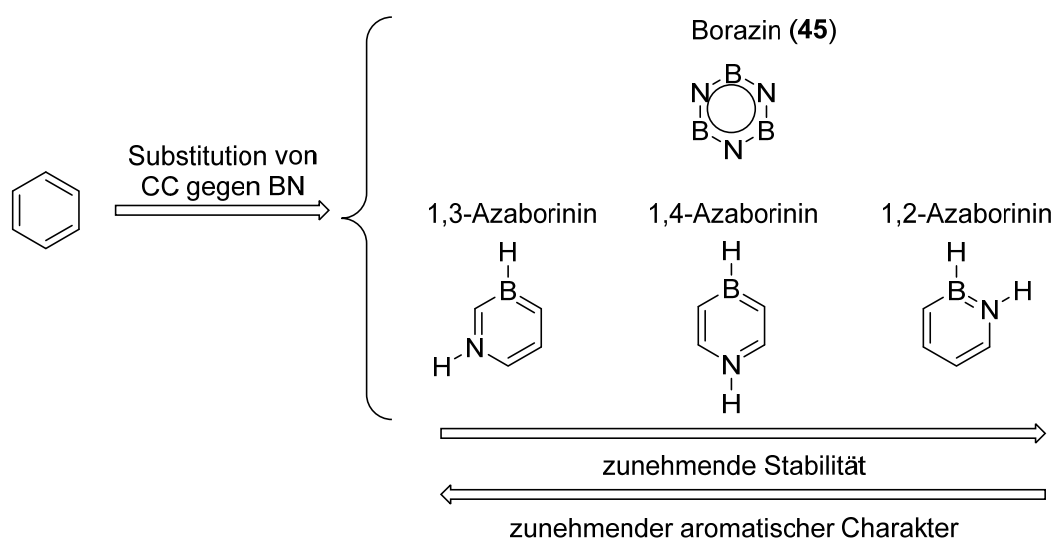
Die C=C-Doppelbindung und das dazu isoelektronischen B=N-Fragment teilen neben der identischen Anzahl an Valenzelektronen auch die planare Geometrie und die sp^2 -Hybridisierung der B-, C- und N-Atome.^[45] In ihren chemischen Eigenschaften, insbesondere in ihrer Reaktivität, unterscheiden sich diese Klassen jedoch deutlich. So liegt die Bindungsdissoziationsenergie im Ethen bei 174.1 kcal/mol,^[46] im vergleichbaren Aminoboran (**44**) hingegen lediglich bei 139.7 kcal/mol.^[47] Der σ -Bindungsanteil im Aminoboran **44** liegt bei 79%, während im Ethen der π -Anteil mit 37% eine bedeutendere Rolle spielt.^[48] Im Dipolmoment spiegeln sich die Unterschiede der beiden Fragmente am deutlichsten wider. Während Ethen kein Dipolmoment besitzt, zeigt das Aminoboran **44** aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede zwischen Bor und Stickstoff ein Dipolmoment von 1.84 Debye (Schema 20).^[45]



Schema 20: Vergleich von Ethen und Aminoboran **44**.

Benzol bietet formal mehrere Möglichkeiten, C=C- durch B=N-Fragmente zu ersetzen. Bereits 1926 wurde von *Stock* aus Diboran(6) und Ammoniak das als „anorganisches Benzol“ bekannt gewordene Borazin (**45**) dargestellt, in welchem alle C=C-Einheiten des Benzols durch B=N-Fragmente substituiert vorliegen.^[49] Obwohl es sich hier um ein planares System mit äquidistanten Bindungslängen handelt,^[50-51] ist das Ausmaß des aromatischen Charakters noch nicht eindeutig geklärt.^[52-53]

Der Austausch nur eines C=C-Fragments führt hingegen zur Substanzklasse der Azaborinine, welche in drei verschiedenen Isomeren vorliegen können, je nachdem wie Bor und Stickstoff zueinander angeordnet sind (1,2; 1,3; 1,4). Die thermodynamische Stabilität sinkt hierbei vom 1,2-Isomer über das 1,4-Isomer zum 1,3-Isomer, während die aromatischen Eigenschaften einen entgegengesetzten Trend zeigen (Schema 21).^[54-57]

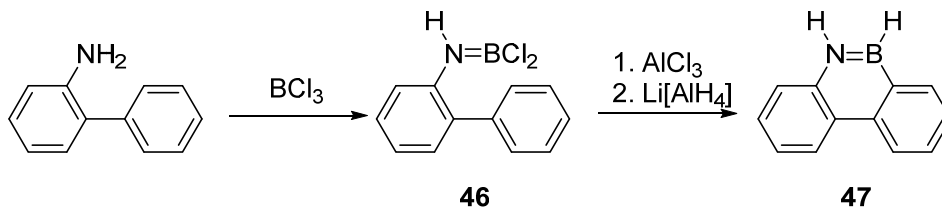


Schema 21: Verschiedene Isomere von Azaborininen und deren Eigenschaften.

Die Bindungslängen konnten für alle Isomere durch Festkörperstrukturen einzelner Vertreter bestimmt werden – diese liegen ausnahmslos zwischen typischen Einfach- und Doppelbindungen, was eine cyclische Konjugation über alle Atome der Sechsringe andeutet.^[58] Zusammen mit der nahezu planaren Geometrie der BNC₄-Grundkörper ist davon auszugehen, dass diese Spezies einen aromatischen Charakter besitzen.^[59]

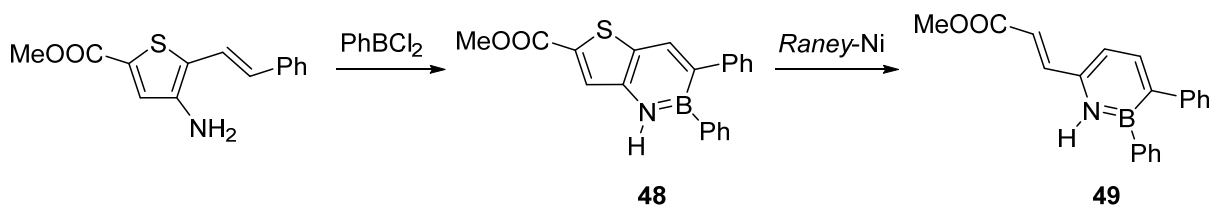
2.2. Darstellung von 1,2-Azaborininen

Wie schon bei den Borolverbindungen im vorhergehenden Kapitel konnte von *Dewar* das 1,2-Azaborinin-Strukturmotiv zunächst in einer polycyclischen Verbindung experimentell verwirklicht werden. Ausgehend vom 2-Phenylanilin wurde durch Umsetzung mit BCl_3 zunächst das Aminoboran **46** erhalten, welches nachfolgend in einer Friedel-Crafts-Cyclisierung mit anschließender Hydrierung zum Dihydrodibenzo[*c,e*][1,2]azaborinin (**47**) umgesetzt wurde (Schema 22).^[60]



Schema 22: Synthese des ersten polycyclischen 1,2-Azaborinins **47**.

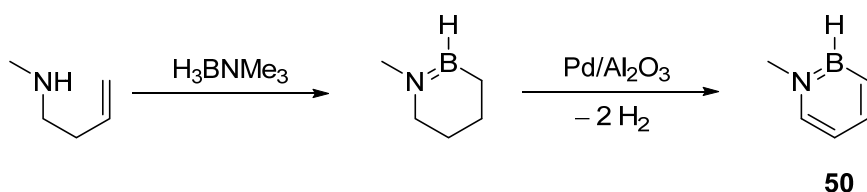
Kurze Zeit später konnte auch das erste monocyclische 1,2-Azaborinin **49** durch Umsetzung des bicyclischen Azaborinins **48** mit *Raney-Nickel* erhalten werden (Schema 23).^[61]



Schema 23: Darstellung des ersten monocyclischen 1,2-Azaborinins **49**.

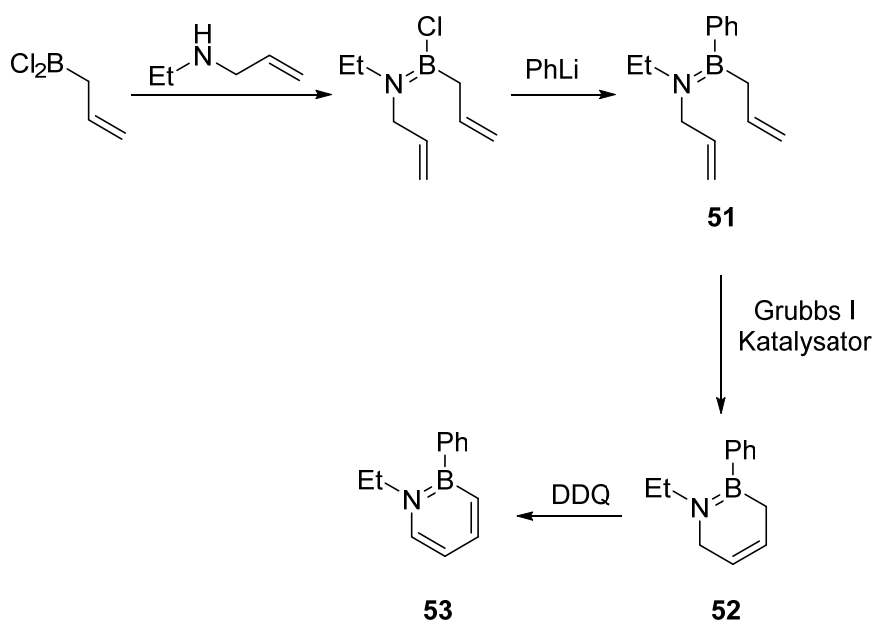
Während 1,2-Azaborinine anfangs nur über spezielle Syntheserouten zugänglich waren, konnte erst im Laufe der Jahre ein allgemeinerer Ansatz ausgehend von sekundären Butylaminen entwickelt werden. Die Synthese des 1,2-Azaborinins erfolgt hierbei zweistufig durch Hydroborierung (Ringschluss) und Dehydrierung mit Hilfe von

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[62-63] Wie die zuvor gezeigte Methode erfordert auch diese Route im letzten Schritt verhältnismäßig aggressive Reaktionsbedingungen, konnte jedoch trotzdem zur Darstellung des ersten B-H-substituierten 1,2-Azaborinins (**50**) verwendet werden (Schema 24).^[63]



Schema 24: Darstellung von 1,2-Azaborininen aus sekundären Butylaminen

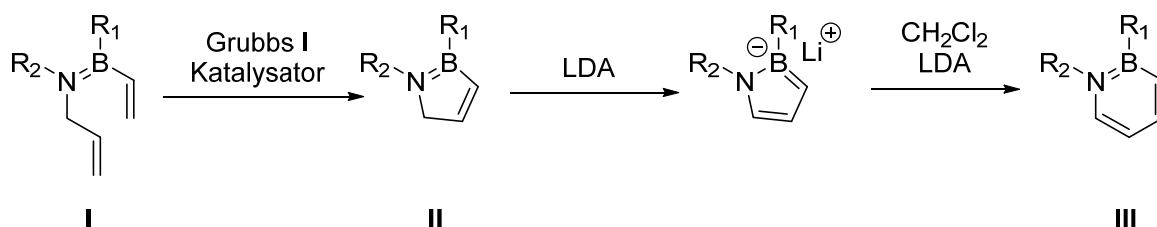
Ein alternativer Zugang zu 1,2-Azaborininen unter milden Bedingungen verläuft über eine Ringschlussmetathese als Schlüsselschritt. Durch Umsetzung von Allyldichlorboran mit einem sekundären Allylamin wird hierbei zunächst die B=N-Bindung geknüpft und mit Hilfe von Organolithiumverbindungen der gewünschte Substituent am Bor eingeführt (Schema 25).



Schema 25: Ringschlussmetathese als Schlüsselschritt zur Darstellung von 1,2-Azaborininen.

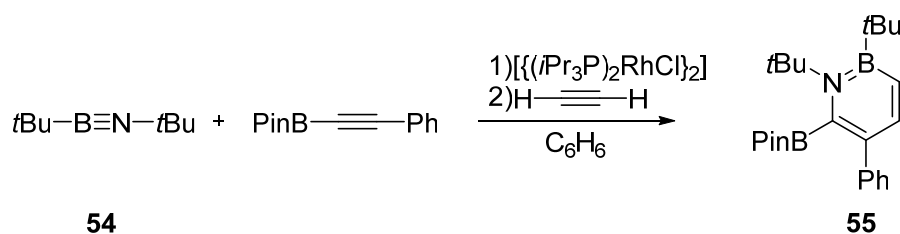
Am somit erhaltenen Diallylaminoboran **51** kann anschließend mit Hilfe eines Grubbs I-Katalysators ($[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$) mittels Ringschlussmetathese in das 3,6-Dihydro-1,2-Azaborinin (**52**) überführt werden, welches schließlich unter milden Oxidationsbedingungen in das 1,2-Azaborinin **53** umgewandelt wird.^[64-65]

Diese Methode wurde auch in leicht abgewandelter Form ausgehend von *N*-Allyl-1-vinylaminoboranen (**I**) durchgeführt. Mittels Ringschlussmetathese wurde zunächst ein Azaborol (**II**) generiert, welches nachfolgend durch eine Ringerweiterung mittels Carbeninsertion in das 1,2-Azaborinin (**III**) überführt wurde (Schema 26).^[66]



Schema 26: Alternativer Zugang zu 1,2-Azaborininen mit Ringschlussmetathese als Schlüsselschritt.

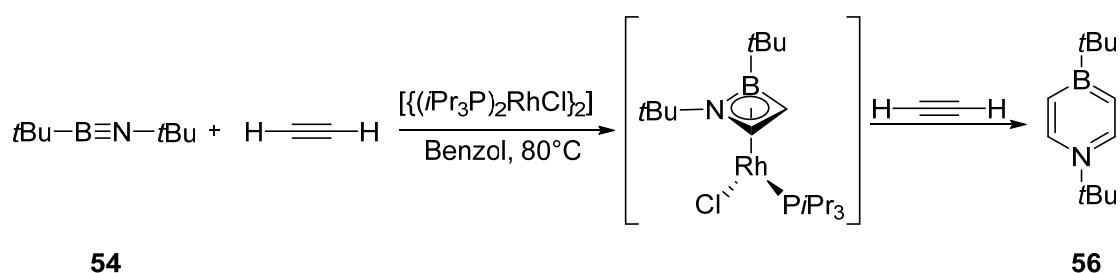
Eine übergangsmetallkatalysierte Cyclisierungsreaktion zur Darstellung von 1,2-Azaborininen (**55**) wurde von *Braunschweig* 2014 vorgestellt. Die B=N-Einheit wurde in diesem Fall von einem Iminoboran (**54**) bereitgestellt, während das C4-Gerüst aus zwei (verschiedenen) Alkinen aufgebaut wurde. Die Wahl der B/N-Substituenten wurde somit durch die Natur des Iminoborans festgelegt (Schema 27).^[67]



Schema 27: Iminoborane als Baustein zur Darstellung von 1,2-Azaborininen.

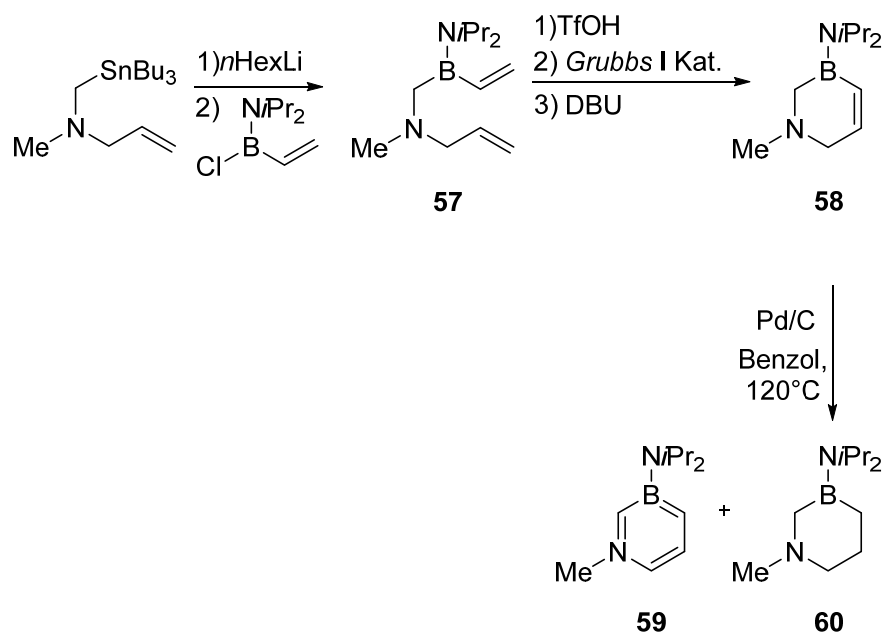
2.3. Darstellung von 1,4- und 1,3-Azaborininen

Die Darstellung der 1,3- und 1,4-Isomere gestaltet sich aufgrund der sinkenden Stabilität im Vergleich zu den 1,2-Isomeren als deutlich schwieriger. Erst 2012 wurde durch *Braunschweig* der erste nicht kondensierte, monocyclische 1,4-Vertreter mithilfe der im letzten Kapitel vorgestellten Methode ausgehend von Iminoborane dargestellt. Die Natur der Azaborinprodukte kann in diesem Fall anhand des sterischen Anspruchs der eingesetzten Substrate gesteuert werden. Im ersten Schritt der Synthese wird das Iminoboran **54** zusammen mit dem Alkin auf einem Übergangsmetall als sog. Azaboretzkomplex cyclisiert, welcher nachfolgend mit einem weiteren Äquivalent Alkin zum 1,4-Azaborinin (**56**) umgesetzt werden kann. Somit spielt die Wahl der Alkine nicht nur bei Funktionalisierung, sondern auch bei der regioselektiv gesteuerten Bildung des 1,2- oder 1,4-Isomers eine entscheidende Rolle (Schema 28).^[67-68]



Schema 28: Darstellung des ersten monocyclischen, nicht kondensierten 1,4-Azaborinins **56**.

Die Synthese des ersten 1,3-Azaborinins und somit des instabilsten Vertreters aus der Reihe der Isomere wurde 2011 von *Liu* bewerkstelligt. Basierend auf der bereits gezeigten Ringschlussmetathese mit Hilfe des *Grubbs I* – Katalysators unterscheidet sich diese Route im Wesentlichen durch einen dem Endprodukt angepassten Precursor (**57**), welcher zwischen Bor und Stickstoff einen CH₂-Baustein besitzt (Schema 29).

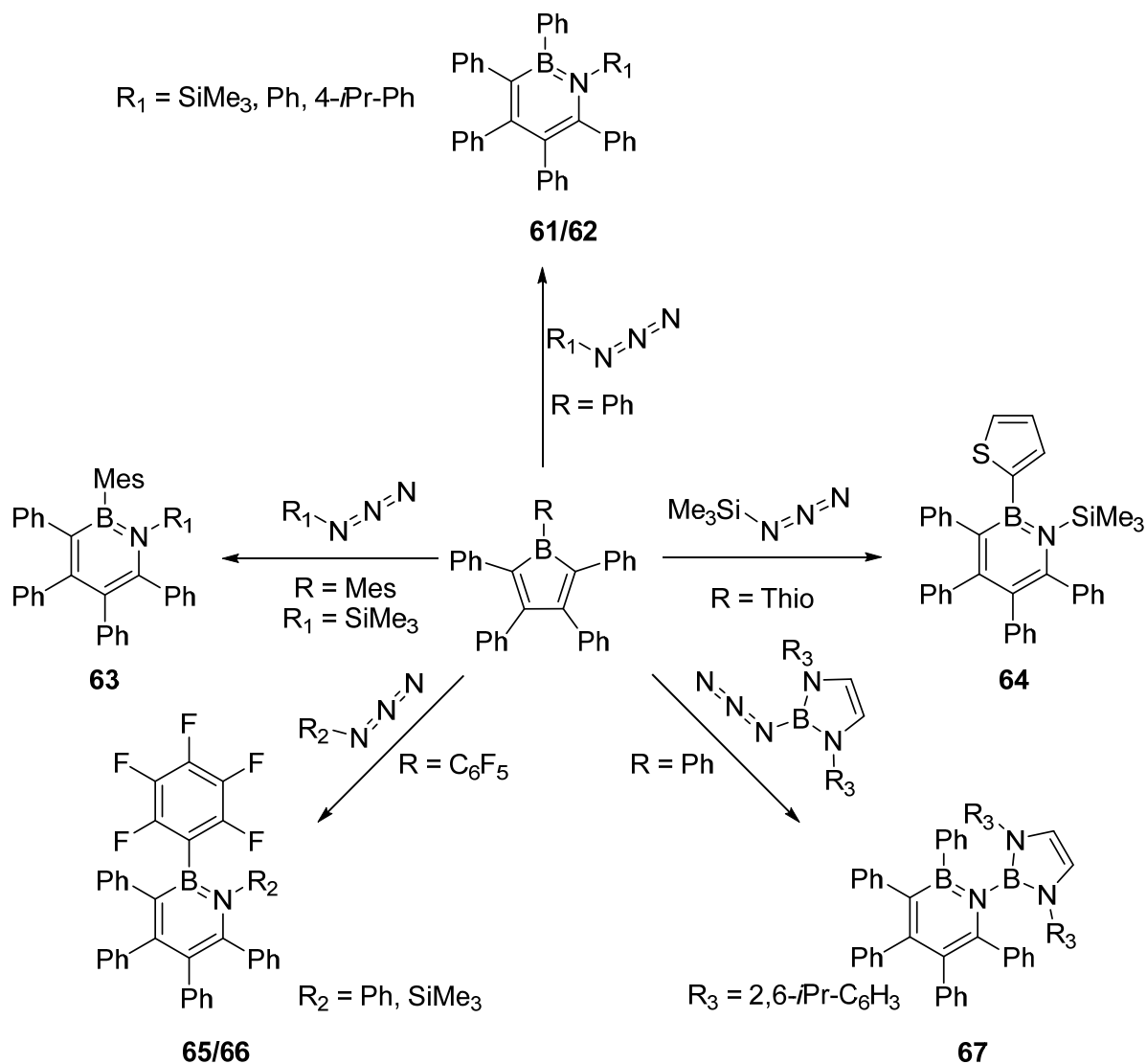


Schema 29: Darstellung des ersten 1,3-Azaborinins **59**.

Das finale 1,3-Azaborinin (**59**) wurde nach erfolgter Ringschlussmetathese aus dem 1,6-Dihydro-1,3-Azaborinin **58** durch Dehydrierung gewonnen, wobei als Nebenprodukt auch das vollständig gesättigte 1,3-Azaborinan (**60**) anfällt (Schema 29).

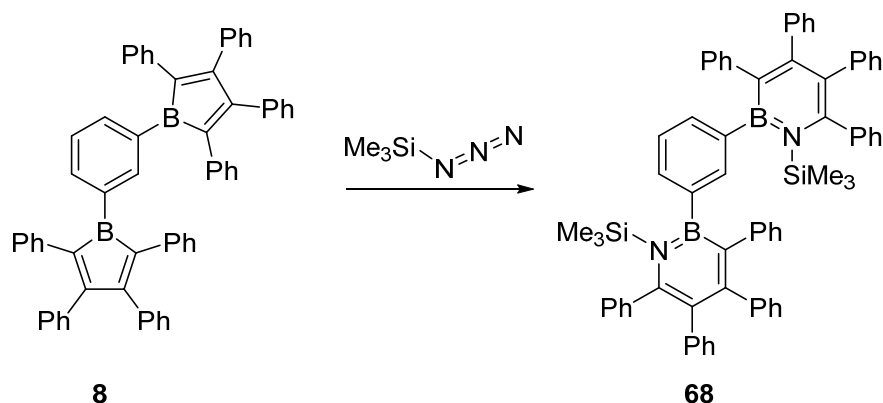
2.4. Stickstoffinsertion in Borolverbindungen

2014 wurde von *Braunschweig* eine Methode zur Darstellung von 1,2-Azaborininen vorgestellt, welche als weiteres Beispiel der bereits gezeigten Elementinsertionen in das Borolgrundgerüst betrachtet werden kann. Die Umsetzung mit Aziden ($\text{R}_1\text{-N}_3$) führt demnach unter Stickstoffeliminierung zu einer Ringerweiterung des BC_4 -Borolrings um das α -ständige Stickstoffatom mit dem Substituenten R_1 .^[69] Somit kann das Substitutionsmuster des 1,2-Azaborinins durch das Rückgrat des Borols, den Substituenten am Bor und die Natur des NR_1 -Fragments beeinflusst werden (Schema 30).^[69]



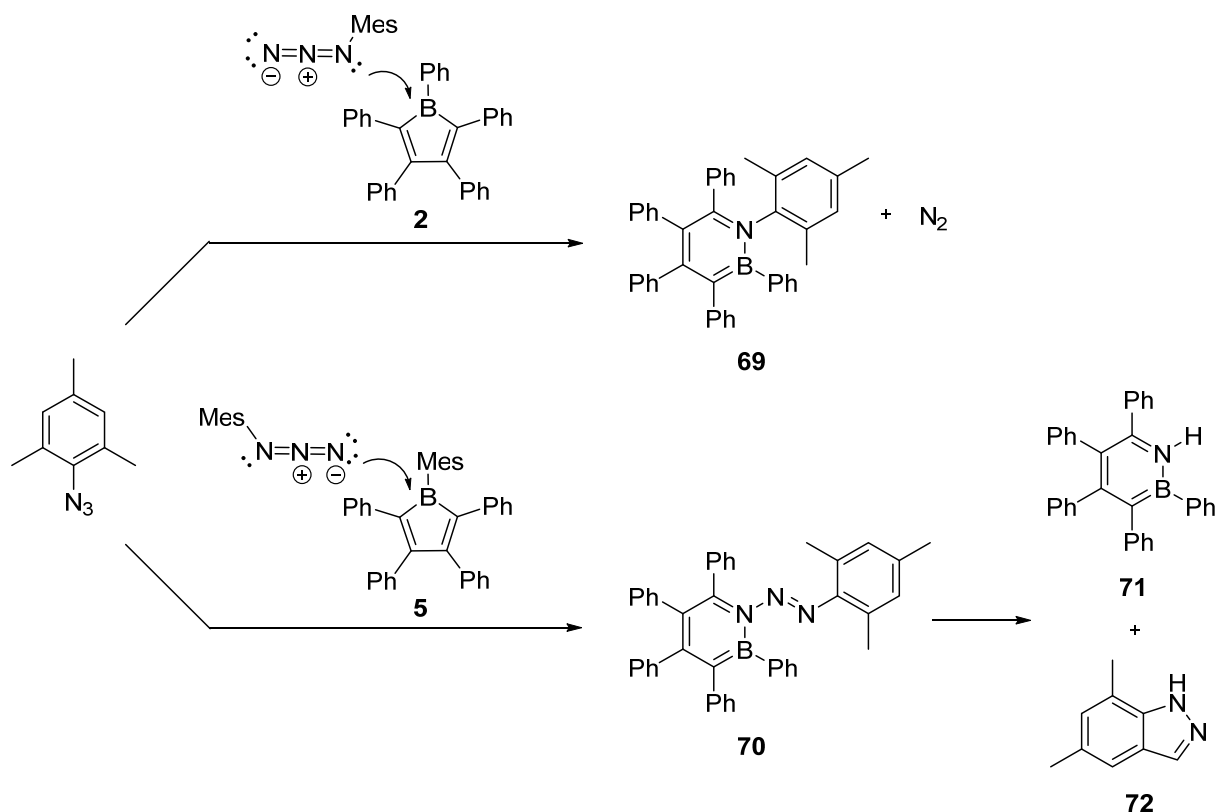
Schema 30: Darstellung von Azaborininen durch Umsetzung mit Aziden $R\text{-N}_3$.

Schema 30 zeigt eine Auswahl verschiedener Borole und Azide, welche miteinander zu diversen 1,2-Azaborininen umgesetzt wurden. Auf diese Weise konnten unter anderen 1,2-Azaborinine mit Phenyl- (**61,62,67**), Mesityl- (**63**), Thienyl- (**64**) sowie C_6F_5 -Substituenten (**65,66**) am Boratom und verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom dargestellt werden.^[69-70] Analog waren Oligo-1,2-azaborinine (**68**) zugänglich (Schema 31).^[69]



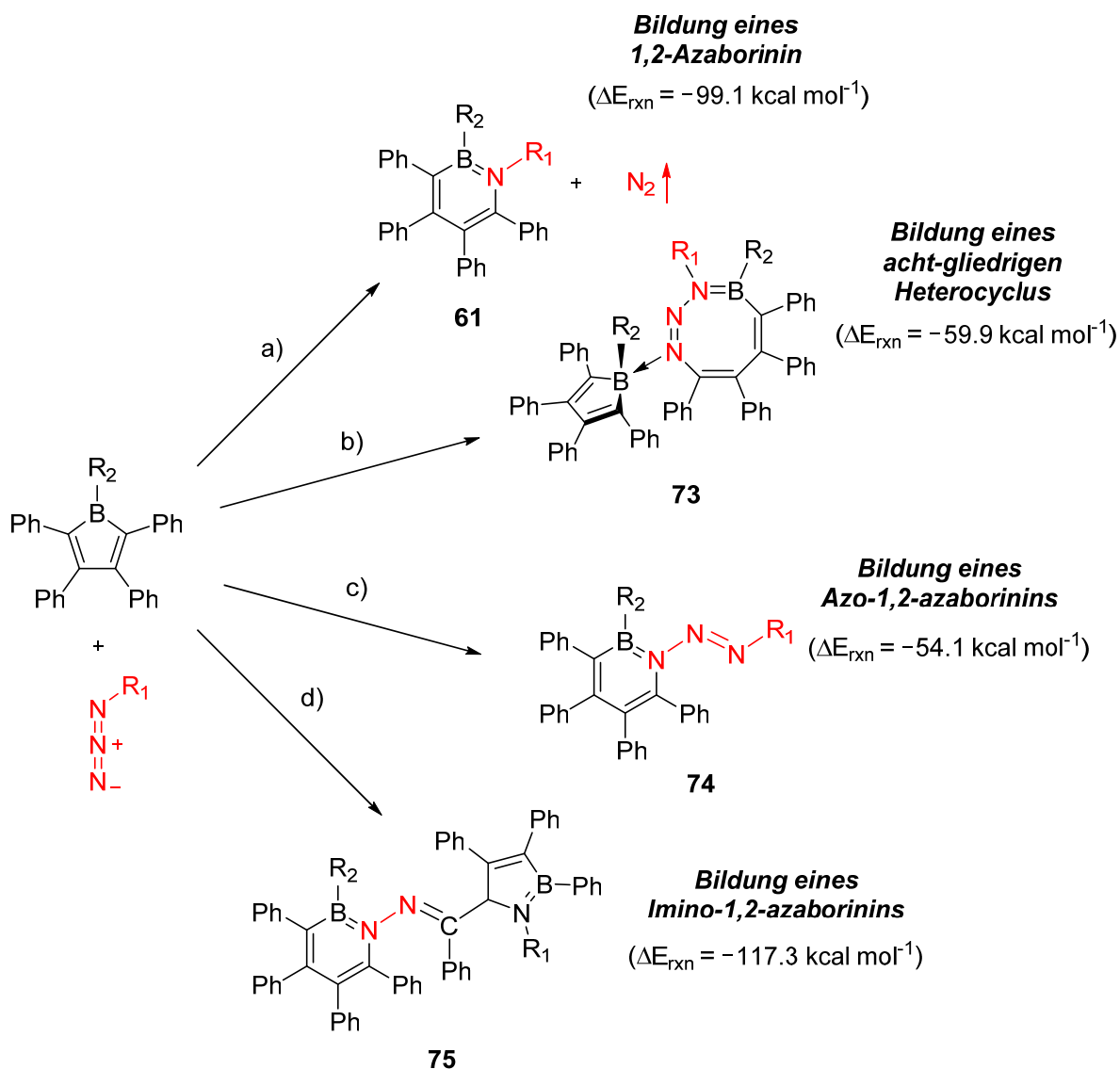
Schema 31: Darstellung des Oligo-1,2-azaborinins **68** durch Stickstoffinsertion in das Bisborol **8**.

In Abhängigkeit der sterischen Eigenschaften der verwendeten Azide und Borole wurden verschiedene Reaktionsverläufe beobachtet. So lieferte die Umsetzung von Mesitylazid mit Pentaphenylborol (**2**) und Mesitylborol (**5**) das 1,2-Azaborinin **69** bzw. Azo-1,2-Azaborinin **70**. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in Gegenwart einer sperrigen Mesitylgruppe am Bor und am Azid ein nukleophiler Angriff des Azids mit dem α -Stickstoffs unterbunden wird und der Angriff stattdessen über das γ -Stickstoffatom stattfindet. Hierbei ist keine Eliminierung von N_2 möglich, wodurch das Azo-1,2-Azaborinin **70** gebildet wird (Schema 32). **70** erweist sich in Lösung bei Raumtemperatur jedoch als instabil und zersetzt sich in das 1-Hydro-1,2-Azaborinin **71** und das Indazol **72**.^[71]



Schema 32: Synthese des 1,2-Azaborinins **69** und Azo-1,2-azaborinins **70**.

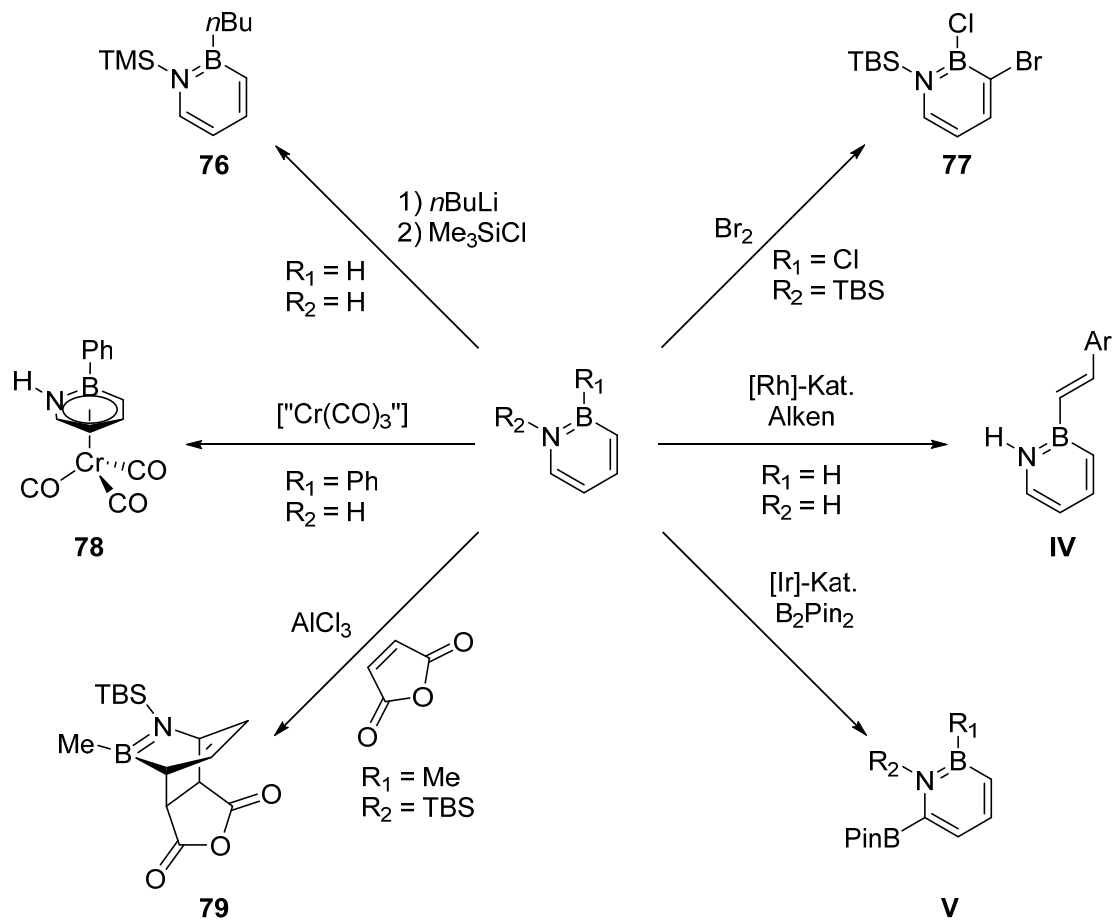
In weiterführenden Untersuchungen konnten durch gezielte Variation der Borole und Azide vier mögliche Reaktionspfade identifiziert werden (Schema 33). So liefert die Reaktion von Pentaphenylborol (**2**) mit Trimethylsilylazid wie gezeigt das 1,2-Azaborinin **61** als thermodynamisches Produkt, wobei hier das kinetische Reaktionsprodukt **73**, ein achtgliedriger Heterocyclus gebildet durch Insertion einer vollständig intakten Azideinheit, beobachtet werden konnte.^[72] Das sterisch sehr anspruchsvolle 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol reagiert mit Pentaphenylborol (**2**) hingegen zum Azo-1,2-Azaborinin **74** und mit Mesitylborol zum Imino-1,2-azaborinin **75**.^[70]



Schema 33: Beobachtete Produkte der Umsetzung von Borolen mit Aziden. a) $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{Ph}$; b) $R_1 = \text{SiMe}_3$, $R_2 = \text{Ph}$; c) $R_1 = 2,6\text{-Br}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2$, $R_2 = \text{Mes}$; d) $R_1 = 2,6\text{-Br}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2$, $R_2 = \text{Mes}$. ΔE_{rxn} zeigt die berechneten Reaktionsenergien.

2.5. Reaktivität von 1,2-Azaborininen

Im Vergleich zu Borolen sind 1,2-Azaborinine deutlich reaktionsträger, was auf die elektronischen Absättigung des p_z -Orbitals am Boratom durch das benachbarte Stickstoffatom zurückzuführen ist. Dennoch wurden bereits eine Reihe an Reaktivitäten mit 1,2-Azaborininen gezeigt. Die sukzessive Umsetzung mit *n*-BuLi und TMSCl liefert bspw. das nucleophile aromatische Substitutionsprodukt **76**, wohingegen mit Brom das elektrophile aromatische Substitutionsprodukt **77** isoliert werden konnte.^[73-74] Des Weiteren können Azaborinine analog zu Benzol als η^6 -Ligand in Übergangsmetallkomplexen auftreten (**78**).^[75] In Gegenwart eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators konnten B-H-Azaborinine auch als Hydrierungsreagenz für Alkene angesetzt werden (**IV**), was eine weitere Funktionalisierung von Azaborininen demonstriert hat.^[76] Auch Cycloadditionen wurden bereits mit Hilfe von Maleinsäureanhydrid als Dienophil realisiert, wodurch das Diels-Alder-Produkt **79** generiert werden konnte. Interessanterweise bleibt die B=N-Einheit hier unbeteiligt und die Reaktion findet ausschließlich am C4-Gerüst des Sechsrings statt. Diese Reaktivität ist bislang jedoch auf 1,2-Azaborinine mit einer verringerten Aromatizität beschränkt.^[77] Eine weitere Reaktivität ohne Beteiligung der B=N-Einheit wurde von *Liu* beschrieben. In Gegenwart eines Ir-Katalysators ist das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffzentrum für eine C-H-Borylierung mit Pinakoldiboran zugänglich (**V**) (Schema 34). Dies ermöglicht wiederum den Einsatz von 1,2-Azaborininen in weiterführenden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen.^[78]



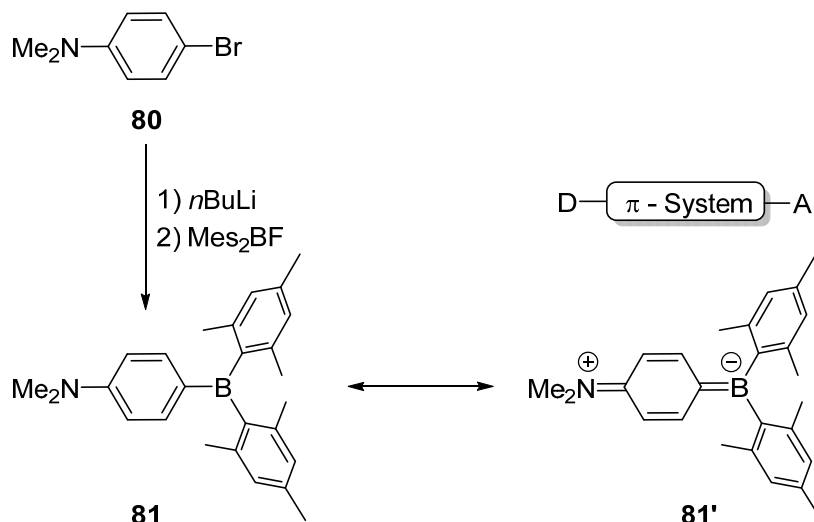
Schema 34: Reaktivität von 1,2-Azaborininen.

3. Donor-Akzeptor-Systeme und funktionelle Brückensysteme

3.1. Donor-Akzeptor-Systeme

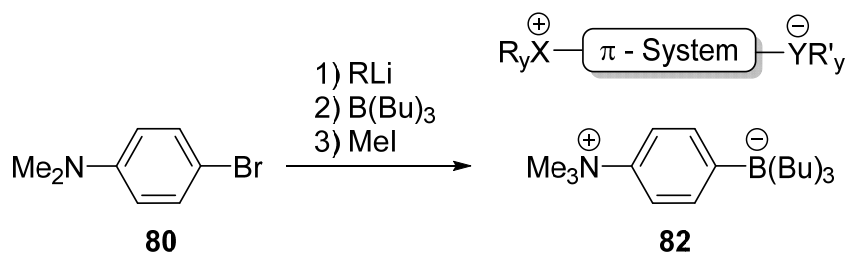
Donor-Akzeptor-substituierte π -Elektronensysteme zeichnen sich besonders durch ihre einmaligen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften aus und finden Verwendung als Emissions- bzw. Transportschichten in organischen Leuchtdioden.^[79-80] Der Aufbau dieser Systeme ist bspw. durch Einbettung dreifach koordinierter Bor- und Stickstoffgruppierungen, welche über konjugierte organische Spacer verknüpft sind, realisierbar.^[80] Diese funktionellen Gruppen sind isoelektronisch und isostrukturell zu Carbokationen bzw. Carbanionen.^[81-82] Durch das leere p_z -Orbital und dem daraus resultierenden Elektronenmangel eignen sich dreifach koordinierte Borverbindungen bestens als starke π -Akzeptoren, was einer ausgeprägten Delokalisierung im Falle einer Konjugation mit einem angrenzenden organischen π -System ermöglicht.^[80]

Ein einfaches System aus der Klasse der Bor- und Stickstoff-basierten Donor-Akzeptor-Systeme ist 4-(Dimesitylboranyl)-*N,N*-dimethylanilin (**81**) (Schema 35), welches durch Lithiierung von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**80**) und anschließender Salzmetathese mit Dimesitylfluoroboran zugänglich ist.^[83]



Schema 35: Darstellung und mesomere Grenzstruktur des einfachen Donor-Akzeptor-Systems **81**.

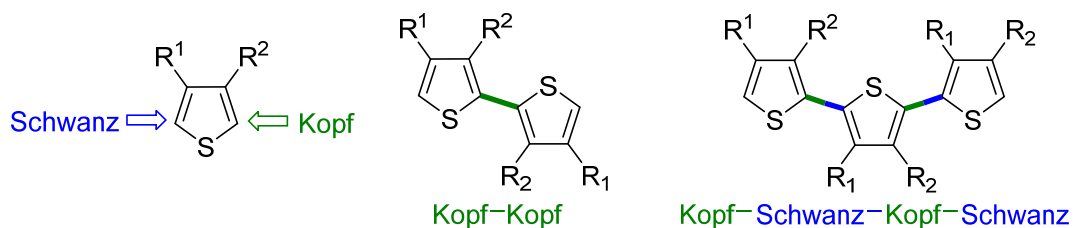
Die zwitterionisch mesomere Grenzstruktur **81'** veranschaulicht hierbei die für dessen physikalische Eigenschaften bedeutende Variation des Grundzustandsdipolmoments, in welcher die ursprünglichen Donor- und Akzeptorfunktionen vertauscht und die Wechselwirkung über π -Konjugation aufgehoben sind.^[79] Ein vergleichbares zwitterionisches System wurde ebenfalls ausgehend von 4-Bromdimethylanilin (**80**) dargestellt. Das durch Lithiierung und Umsetzung mit BBu_3 erhaltene Tetraalkylboratanion wurde in diesem Fall durch Quaternisierung der Aminogruppe mit Methyljodid in das Zwitterion **82** überführt (Schema 36).^[79]



Schema 36: Synthese eines einfachen Donor-Akzeptor-Systems **82**.

3.2. Oligo- und Polythiophene

Oligothiophene stellen eine relativ leicht zugängliche und gut funktionalisierbare Grundlage für die Untersuchung synthetischer, morphologischer und elektronischer Zusammenhänge in organischen Halbleitersystemen dar. Im Vergleich zu den polymeren Vertretern zeichnen sich diese durch ihre hohe synthetische Reinheit und breite Modifizierbarkeit aus.^[84] Sie gehören zu den am besten untersuchten organischen Halbleitermaterialien hauptsächlich aufgrund ihrer Effizienz in Ladungstransportvorgängen, der geringen Herstellungskosten, sowie ihrer Kompatibilität mit anpassungsfähigen Substraten.^[84-87] Befinden sich in den 3'-und 4'-Positionen der Monomereinheiten Substituenten, so folgt man einer festgelegten Nomenklatur. Die 1'-Position des Monomers wird als Schwanz, die 4'-Position als Kopf bezeichnet. Werden mehrere Monomere zu Polythiophenen verknüpft, richtet sich die Nomenklatur nach den verknüpften Positionen des Monomers. Zwei in 4'-Position verknüpfte Monomere werden beispielsweise als „Kopf-Kopf“ bezeichnet. Die Art der Verknüpfung beeinflusst hierbei maßgeblich die Eigenschaften des Polythiophens. Je höher die Regioregularität ist, desto höher ist bspw. auch die elektrische Leitfähigkeit (Schema 37).^[88-89]

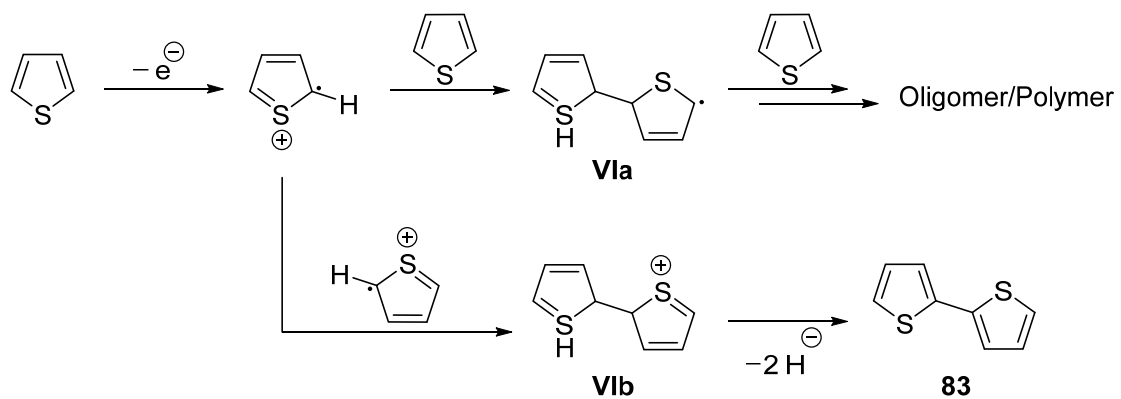


Schema 37: Nomenklatur verknüpfter Thiopheneinheiten.

Das in der Anwendung wichtigste Material ist bisher Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT), welches z.B. in der Elektrotechnik, zum Aufbau von Solarzellen und Kondensatoren verwendet wird.^[90] Auch Polythiophene mit endständigen perfluorierten Kohlenstoffketten haben sich als hoch forschungs- und praxisrelevant

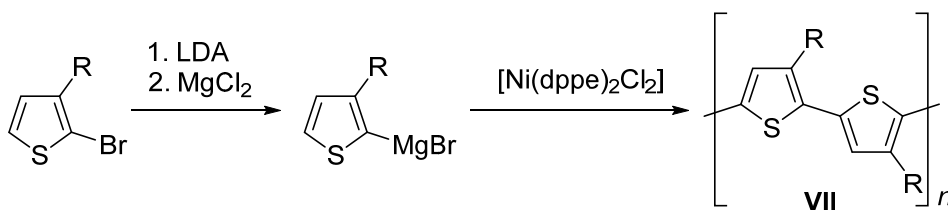
erwiesen, da sie eine hohe Stabilität gegen Umwelteinflüsse aufgrund ihrer wasser- und ölabweisenden Eigenschaften aufzeigen.^[91]

Der synthetische Zugang zu Oligothiophenen gelingt sowohl chemisch, als auch elektrochemisch. Letzteres erfolgt zunächst über die Oxidation des Monomers, wobei die erhaltenen Radikale entweder mit einem neutralen Monomer oder einem weiteren Radikal reagieren können. Auf diese Weise wird ein Bithiophenradikal (**VIa**), welches mit weiteren Monomeräquivalenten in ein Polymer überführt werden kann, bzw. ein Bithiophenkation (**VIb**) erhalten, welches durch Abgabe zweier Protonen ein Bithiophen (**83**) bildet (Schema 38).^[92]



Schema 38: Elektrochemische Synthese von Oligo/Polythiophenen.

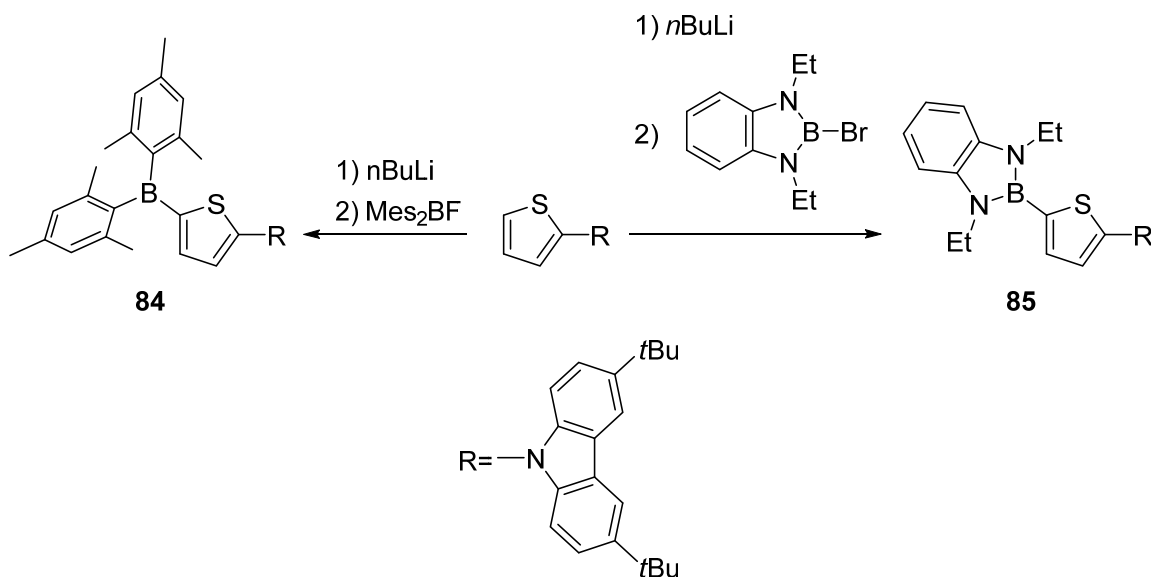
Der nasschemische Ansatz, welcher besonders für regio reguläre Systeme von Bedeutung ist, soll am Beispiel der McCullough-Methode veranschaulicht werden. Diese Synthese erfolgt über Grignard-Reagenzien, wobei die Monomere durch eine Kumada-Kupplung in Gegenwart eines Nickelkatalysators in Polythiophene (**VII**) überführt werden (Schema 39).^[86]



Schema 39: McCullough-Methode zur Darstellung von Polythiophenen.

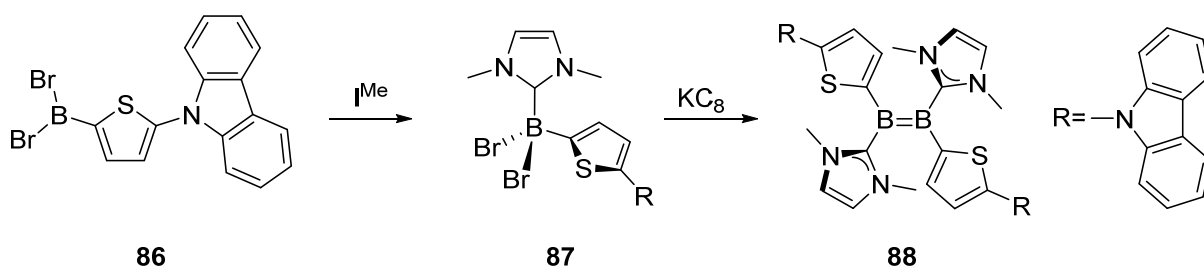
3.3. Bor-funktionalisiertes *N*-Thienylcarbazol

Bei Carbazol handelt es sich um einen typischen Vertreter der aromatischen Amine, welchem sowohl als Donor, als auch als Linker in der Solarzellenforschung eine große Bedeutung zukommt.^[93] Die Verknüpfung von *N*-Thienylcarbazol mit borhaltigen funktionellen Gruppen wurde bereits von *Weber* untersucht, wobei 1,3,2-Tetraazaborol- (**85**), als auch Mes₂B-substituierte (**84**) (als elektronenarmer Akzeptor) *N*-Thienylcarbazole fokussiert wurden. Die Darstellung wurde in beiden Fällen über eine Lithiierung der Thienylgruppe und anschließende Salzmetathese mit 2-Bromo-1,3,2-Diazaborolen bzw. Mes₂BF bewerkstelligt (Schema 40).^[94-95] Im UV/VIS-Spektrum zeigt sich für **85** ($\lambda_{\max} = 296 \text{ nm}$) und **84** ($\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$) jeweils ein dominierendes Absorptionsmaxima, welches im 3,6-Di-*tert*-butylcarbazol ($\lambda_{\max} = 296$) dem HOMO-1→LUMO Übergang zugeordnet wurde. Der HOMO-LUMO Übergang ist bei **85** ($\lambda_{\max} = 321 \text{ nm}$) im Vergleich zu **84** ($\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$) deutlich blauverschoben ($\Delta\lambda = 69 \text{ nm}$), was eine deutliche Verkleinerung des HOMO-LUMO-Gaps andeutet.^[95]



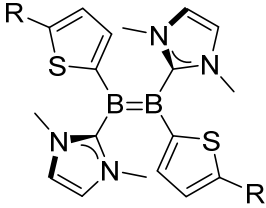
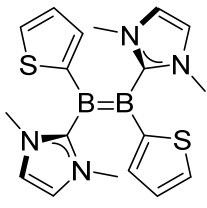
Schema 40: Bor-funktionalisierte N-Thienylcarbazole **84** und **85**.

Studien in der Arbeitsgruppe *Braunschweig* beschäftigten sich auch mit N-Thienylcarbazol als elektronenreicher Substituent an Diborenen. Die Darstellung dieser Systeme erfolgt aus der Bisbromoboran-Vorstufe **86** über das Lewisbasenaddukt **87**, welches mit KC_8 zum Diboren **88** reduziert wurde (Schema 41).



Schema 41: N-Thienylcarbazol als Substituent für elektronenreiche Diborene.

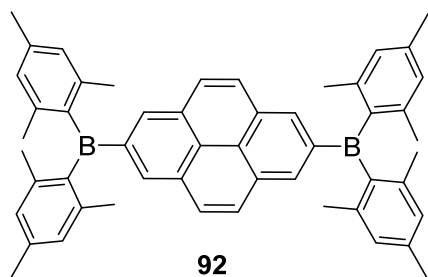
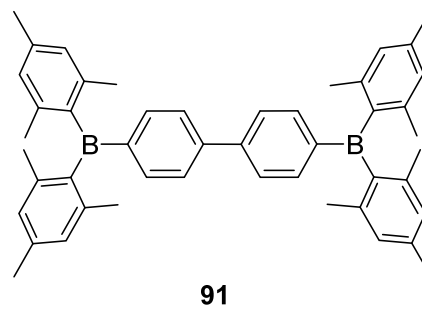
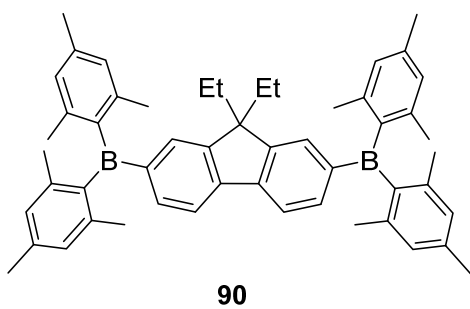
Der elektronische Einfluss des Carbazolsubstituenten wurde durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen. Im Vergleich zum Thienyldiboren **89** erscheinen alle Absorptionsmaxima von **88** zu höheren Wellenlängen und damit niedrigeren Energien verschoben. Am deutlichsten war dies am Übergang $\pi(\text{B}-\text{B}) \rightarrow \pi(\text{Th}/\text{NHC})$ erkennbar, welcher eine Differenz von $\Delta\lambda_{\text{max}} = 78 \text{ nm}$ zeigt (Schema 42).^[96]

		
	88	89
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
$\pi(\text{B-B}) \longrightarrow \pi(\text{NHC})$	572	543
$\pi(\text{B-B}) \longrightarrow \pi(\text{Th/NHC})$	499	477
$\sigma(\text{B-B}) \longrightarrow \pi(\text{NHC})$	330	293

Schema 42: Einfluss des Carbazolylsubstituenten auf die Absorptionsmaxima der Diborene **88** und **89**.

3.4. Fluoren-, Biphenyl- und Pyren-verbrückte Boranverbindungen

Fluoren, Biphenyl und Pyren gehören zur Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Obwohl strukturell stark verwandt, gehört Biphenyl den Biarylen an, während Fluoren und Pyren den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Alle drei Verbindungen wurden bereits als Spacer in organischen Borverbindungen verwendet und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht.^[82, 97-98] Während Mes₂B-substituiertes Fluoren (**90**) insbesondere im Hinblick auf die Lebensdauer angeregter Zustände von Akzeptor- π -Akzeptor Quadrupolen von Interesse war, stand Mes₂B-substituiertes Biphenyl (**91**) als Teil multipler Bor-organischer Redoxsysteme im Fokus.^[82, 97] 2,7-Bis(dimesitylboran)-pyren (**92**) wurde hauptsächlich in Bezug auf Elektronendelokalisierung durch schrittweise ein-Elektronen-Reduktion zum Mono- und Diradikal untersucht.^[98] Der synthetische Zugang wurde bei allen Molekülen durch Metallierung und anschließender Salzmetathese mit Mes₂BF bewerkstelligt. Der Vergleich der UV/VIS-Spektren dieser Moleküle offenbart eine fortschreitende Rotverschiebung von **91** ($\lambda_{\max} = 339$ nm) über **90** ($\lambda_{\max} = 371$ nm) zu **92** ($\lambda_{\max} = 413$ nm) (Schema 43).^[82, 97-98]



102 $\lambda_{\max} = 371 \text{ nm}$

103 $\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$

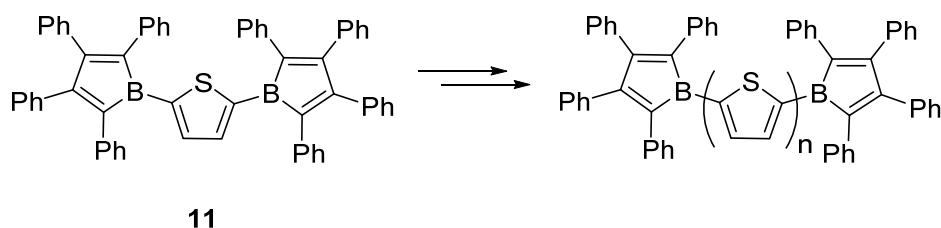
104 $\lambda_{\max} = 413 \text{ nm}$

Schema 43: Borhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe **90 - 92**.

II. Diskussion der Ergebnisse

1. Borolsubstituierte Oligothiophene

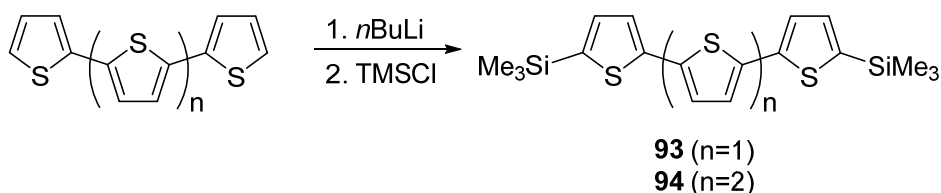
Wie in der Einleitung dargestellt, konnten bereits Thiophen^[17] und 2,2'-Bithiophen^[15] mit jeweils zwei Borolylgruppen substituiert werden (**12**, **13**). Um den Einfluss der Kettenlänge des Oligothiophens auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen noch näher zu untersuchen, wurde diese im Rahmen dieser Arbeit auf drei bzw. vier Thiopheneinheiten erweitert (Schema 44).



Schema 44: Erweiterung des Spacers auf $n = 3$ bzw. $n = 4$ Thienyleinheiten.

1.1. Darstellung der Silanvorstufen

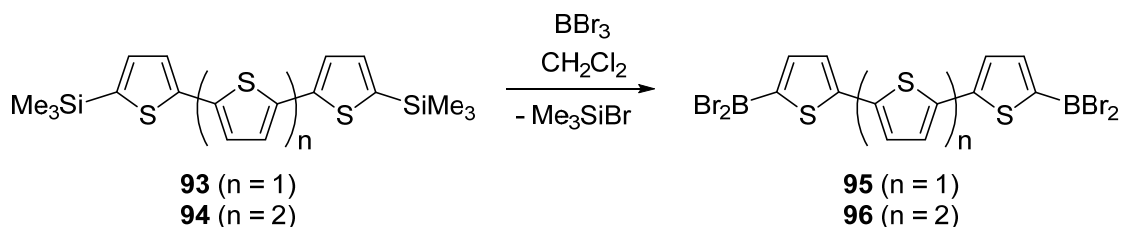
Die Darstellung der benötigten silylierten Ter- und Quaterthiophene **93** und **94** erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften.^[99-100] Als Ausgangssubstrate wurden Terthiophen und Quaterthiophen verwendet, welche durch Lithiierung und anschließender Salzmetathese mit Me_3SiCl zu den gewünschten Bis(silanen) **93** und **94** umgesetzt wurden. Die Isolierung gelang hierbei durch Säulenchromatographie (Schema 45). Der Ansatz zur Darstellung von **94** unterscheidet sich hierbei deutlich von der in der Literatur beschriebenen Methode, in welcher **94** über Kupplung bereits silylierter Monothiophene an eine Bithiopheneinheit erhalten wurde.^[100]



Schema 45: Darstellung der silylierten Oligothiophenen **93** und **94**.

1.2. Darstellung der Boranvorstufen

Die Borylierung der silylierten Thiophene **93** und **94** gelang durch Silicium-Bor-Austausch in Anlehnung an die von Weber zur Darstellung von 2,5-Bis(dibromoboranyl)thiophen verwandte Methode.^[101] Die Umsetzung von **93** und **94** mit BBr_3 bei tiefen Temperaturen ermöglichte so die Einführung von zwei BBr_2 -Gruppen unter TMSBr -Eliminierung. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **95** und **96** konnten diese durch einfache Filtration aus der Reaktionslösung isoliert werden (Schema 46).



Schema 46: Darstellung der Bis(borane) **95** und **96**.

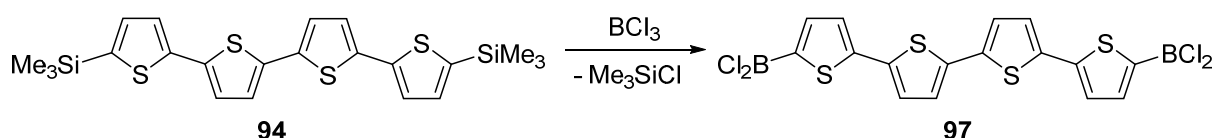
Diese geringe Löslichkeit erwies sich jedoch bei der Charakterisierung dieser Verbindungen durch NMR-Spektroskopie in Lösung als problematisch und es konnten keine hochaufgelösten NMR-Spektren erhalten werden. Während die Löslichkeiten in aliphatischen (Pentan, Hexan) und aromatischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Fluorbenzol, 1,2-Difluorbenzol) zu gering waren und lediglich für **95** deutlich aufgelöste ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren erhalten werden konnten, führte die Verwendung etherischer Lösungsmittel in allen Fällen zu Zersetzung (Tabelle 1). Aufgrund der

höheren Kettenlänge war die Löslichkeit von **96** im Vergleich zu **95** noch weiter reduziert, weshalb für diese keine Lösungs-NMR-Spektren erhalten werden konnten.

Tabelle 1: Löslichkeitsversuche der Halogenborane in verschiedenen gängigen Lösemitteln.

Lösemittel	95	96
Pentan	unlöslich	unlöslich
Hexan	unlöslich	unlöslich
Benzol	schwer löslich	sehr schwer löslich
Toluol	schwer löslich	sehr schwer löslich
Fluorbenzol	schwer löslich	sehr schwer löslich
1,2-Difluorbenzol	schwer löslich	sehr schwer löslich
Hexafluorbenzol	unlöslich	unlöslich
Tetrahydrofuran	Zersetzung	Zersetzung
Diethylether	Zersetzung	Zersetzung

Borylierung des Bis(silans) **94** mit BCl_3 unter Bildung von **97** lieferte auch kein besser lösliches Produkt (Schema 47).



Schema 47: Darstellung von **97**.

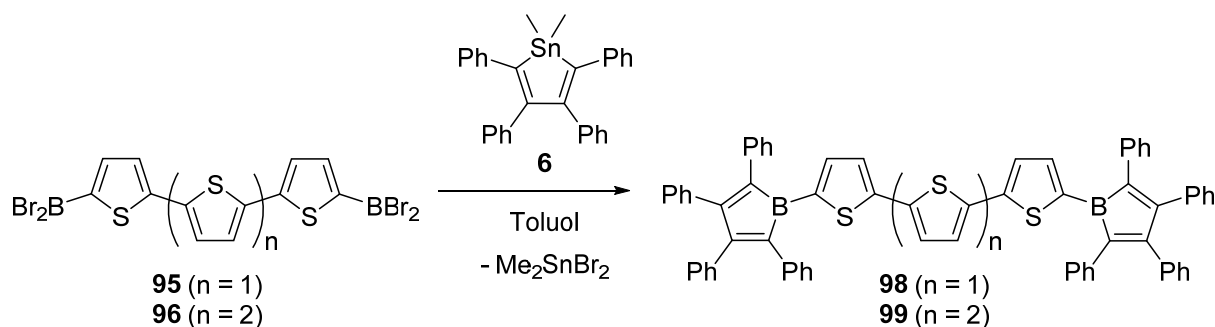
Das ^1H -NMR-Spektrum von **95** zeigt die erwarteten Signale in Form zweier Dubletts ($\delta = 7.97, 7.42$) sowie ein Singulett ($\delta = 7.42$) in einem relativen Verhältnis von 2:2:2. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird zudem ein einziges breites Signal ($\delta = 46.5$) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen stehen hierbei im Einklang der literaturbekannten 2,5-Bis(dibromoboryl)thiophen (^1H : $\delta = 7.49$; ^{11}B : $\delta = 49.7$) und 5,5'-Bis(dibromoboryl)-2,2'-bithiophen (^1H : $\delta = 7.99, 7.59$; ^{11}B : $\delta = 47.1$).^[101] Eine eindeutige

Bestimmung der ^{11}B -NMR-Verschiebung von **95** und **96** gelingt indes mit Hilfe von Festkörper-NMR-Messungen, welche die Signale $\delta = 51.31$ ppm (**95**) bzw. $\delta = 46.13$ ppm (**96**) ergeben.

1.3. Darstellung und Charakterisierung der Oligoborolverbindungen

Synthese der Bis(borolyl)oligothiophene **98** und **99**

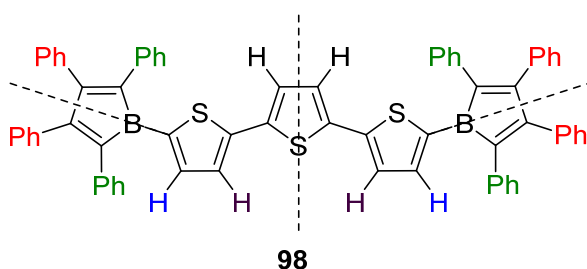
Während die geringe Löslichkeit der Boranvorstufen **95** und **96** deren Charakterisierung deutlich erschwerte, hatte dies keine negativen Konsequenzen für die nachfolgende Umsetzung zu den entsprechenden Borolsystemen durch Zinn-Bor-Austauschreaktionen. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ, ohne auf größere Mengen Lösungsmittel oder spezielle Reaktionsbedingungen wie Ultraschall bzw. erhöhte Temperaturen angewiesen zu sein. Die Darstellung der Borolverbindungen **98** und **99** wurde auf identische Weise durchgeführt. Hierzu wurden **95** bzw. **96** zunächst mit einer äquimolaren Menge an Stannol **6** versetzt und die Reaktion durch Zugabe von Toluol bei tiefen Temperaturen gestartet. Die Produkte **98** und **99** konnten aufgrund der geringen Löslichkeit durch Ausfällen aus der Reaktionslösung direkt erhalten und durch Waschen mit Hexan vom Nebenprodukt Me_2SnBr_2 befreit werden (Schema 48).



Schema 48: Darstellung der Bis(borolyl)oligothiophene **98** und **99**.

Charakterisierung von Bis(borolyl)terthiophen **98**

Die Herausforderung bei der eindeutigen Zuordnung aller NMR-Signale besteht in der hohen Anzahl an Signalen in einem relativ engen Frequenzbereich, da die Verschiebung aller Protonen in den aromatischen Bereich fällt. Jedoch zeigt die Verbindung einige Symmetrieelemente, welche die absolute Zahl der Signale erheblich reduzieren (Schema 49).



Schema 49: Ausgewählte Symmetrieelemente von **98**.

Den 46 Protonen des Moleküls können im ^1H -NMR-Spektrum insgesamt acht Signalsätze zugeordnet werden. Zwei Dubletts ($\delta = 7.53, 6.61$) und ein Singulett ($\delta = 6.52$) mit einer Integration zu jeweils zwei Protonen belegen die Gegenwart des Terthienyl-Grundkörpers, wobei dessen Signalmuster bereits bei der Bis(silyl)- (**93**) und Bis(boranyl)vorstufe (**95**) detektiert wurde. Die 40 Protonen der Phenylgruppen im Rückgrat der Borolylgruppen werden als ein Multiplett ($\delta = 7.13\text{--}7.10$; 4H), drei Multipletts ($\delta = 7.30\text{--}7.28, 7.19\text{--}7.17, 7.04\text{--}7.02$; je 8H) und ein breites Multiplett ($\delta = 6.88\text{--}6.84$; 12H) aufgefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können alle den entsprechenden Protonen benachbarten Kohlenstoffatome als drei Signale für die Thienylgruppen ($\delta = 147.0, 127.4, 126.4$) und sechs Signale für die Phenylgruppen ($\delta = 130.4, 130.0, 128.2, 127.6, 127.5, 126.3$) identifiziert werden. Ebenso werden sechs von sieben zu erwartenden quartären Kohlenstoffatome aufgefunden ($\delta = 162.3, 151.7, 140.9, 137.9, 136.9, 128.6$).

Im ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum ist ein Signal bei $\delta = 56.7$ ppm sichtbar, wobei sich die chemische Verschiebung in einem ähnlichen Bereich wie bei den bereits literaturbekannten Vertretern **12** ($\delta = 60.0$ ppm) und **13** ($\delta = 56.5$ ppm) befindet.

Erwähnenswert ist hierbei die nahezu identische Verschiebung zu **13**, welche eine ähnliche elektronische Umgebung andeutet.^[15]

Durch Abdampfen einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung konnten Einkristalle von **98** erhalten werden, welche für die kristallographische Untersuchung geeignet waren. Aufgrund unzureichender Qualität der Messdaten ist jedoch keine Diskussion struktureller Parameter sinnvoll und es kann lediglich ein Strukturbeweis von **98** erbracht werden (Abbildung 2).

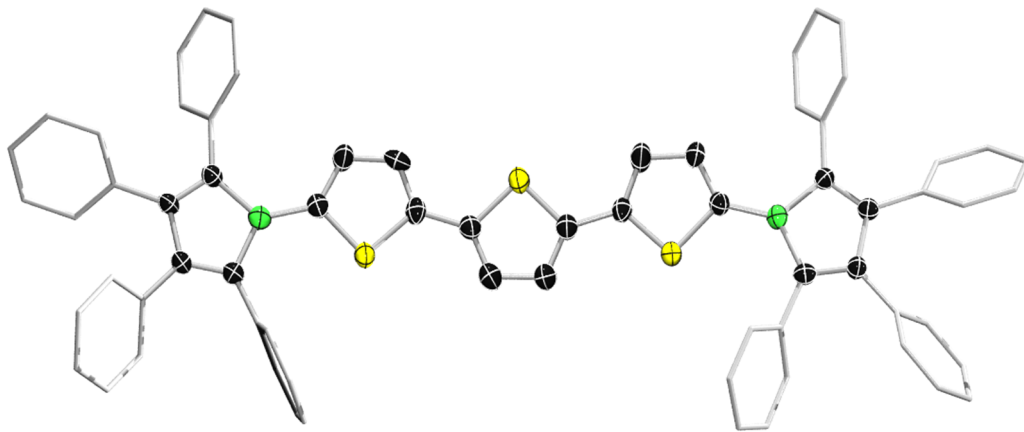
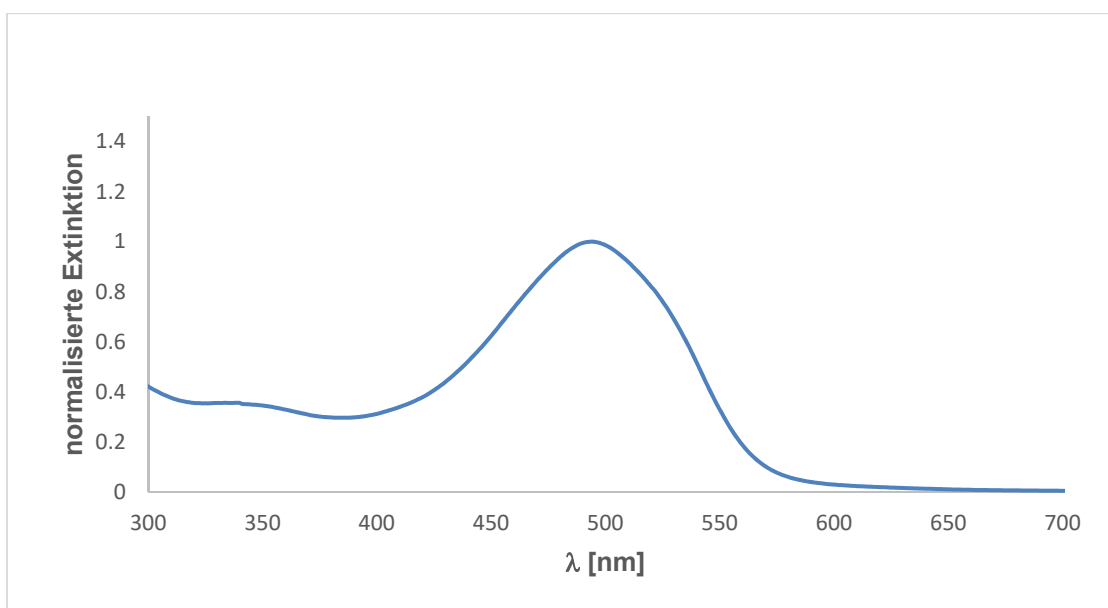


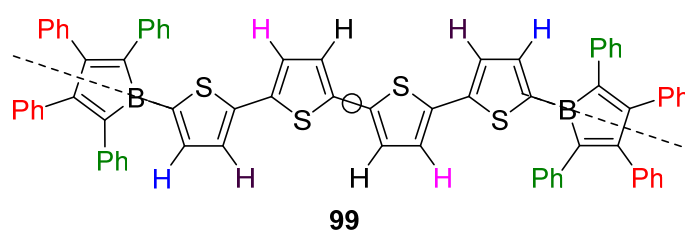
Abbildung 2: Molekülstruktur von **98** im Festkörper.

Im UV/VIS-Spektrum von **98** in Benzol wird lediglich ein breites Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 494$ nm detektiert.

Abbildung 3: UV/VIS-Spektrum von **98**.

Charakterisierung des Bis(borolyl)quaterthiophens **99**

Die Analyse der NMR-Spektren von **99** erfolgte analog zum Bis(borolyl)terthiophen **98**. Auch **99** zeigt drei Symmetrieelemente, welche die Anzahl der zu erwartenden Signale einschränken (Schema 50). Den 48 Protonen des Moleküls können insgesamt neun Signalsätze im ^1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Schema 50: Ausgewählte Symmetrieelemente von **99**.

Für die acht Protonen der Quaterthiopheneinheit werden wie erwartet vier Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum detektiert ($\delta = 7.61, 6.79, 6.66, 6.50$ (je 2H)), welche analog bereits bei den Silyl- (**94**) und Boranylvorstufen (**96**) detektiert wurden. Die 40 Protonen der Phenylgruppen werden wie bei **98** in Form von fünf Multipletts ($\delta = 7.31\text{--}7.29$,

7.19–7.17, 7.04–7.02 (je 8H); $\delta = 7.12$ –7.09 (4H); $\delta = 6.88$ –6.84 (12H)) beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können alle zu erwartenden CH-Thienylsignale ($\delta = 147.0, 127.2, 126.0, 125.6$), die CH-Signale der Phenylgruppen ($\delta = 130.5, 130.0, 128.2, 127.6, 126.5, 126.3$), sowie alle acht quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 162.3, 152.0, 141.1, 141.0, 138.1, 136.9, 126.4, 128.6$) zugeordnet werden.

Das ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 56.3$ ppm, dessen chemische Verschiebung nahezu identisch zu **13** ($\delta = 56.5$) und **98** ($\delta = 56.7$) ist, womit erneut die nahezu identische elektronische Umgebung der Borkerne bei Oligothiophenbisborolen bestätigt wird.

Im UV/VIS-Spektrum von **99** ist ein breites Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 505$ nm zu erkennen.

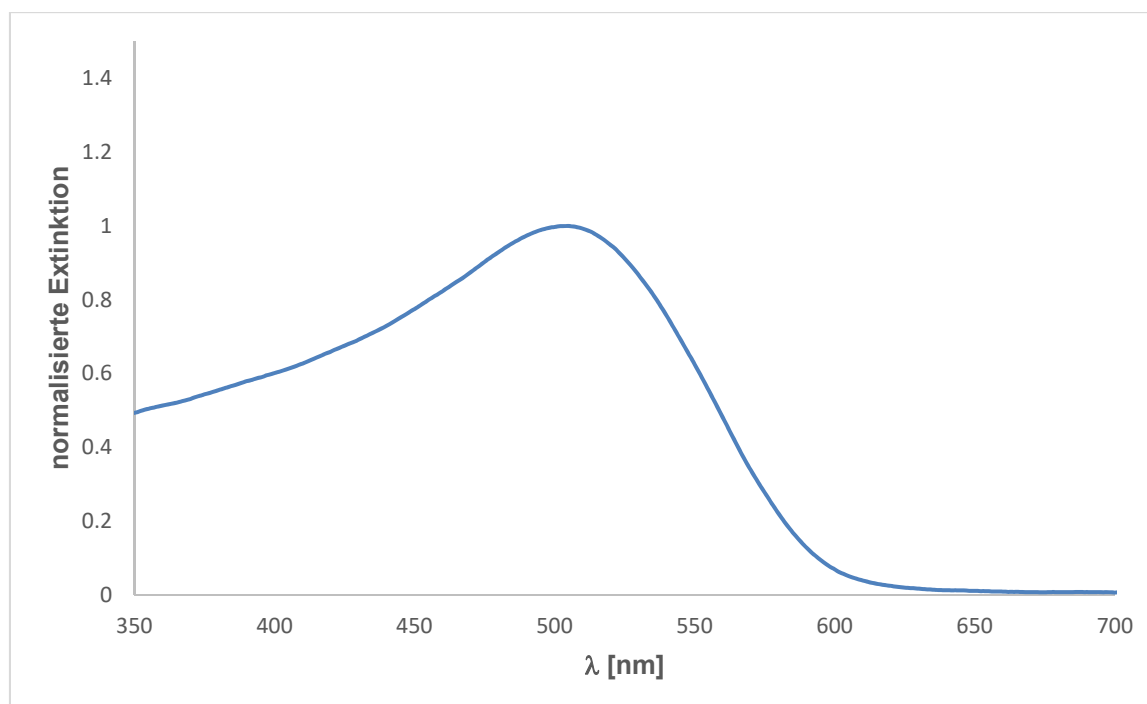


Abbildung 4: UV/VIS-Spektrum von **99**.

Vergleich der spektroskopischen Daten in Abhängigkeit der Kettenlänge

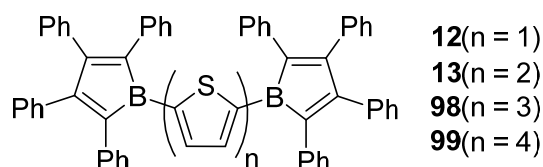
Die erfolgreiche Synthese der Bisborole **98** und **99** ermöglicht nun zusammen mit den bereits literaturbekannten Bisborolen **12** und **13** einen Vergleich der UV/VIS-

spektroskopischen Daten in Abhängigkeit von der Thiophenkettenlänge (Tabelle 2).
[15, 17]

Tabelle 2: Absorptionsmaxima der Bisborole **12**, **13**, **98** und **99** im Vergleich.

	12	13	98	99
λ_{\max} [nm]	395	456	494	505
λ_{\max} [eV]	3.14	2.72	2.51	2.46

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, werden die Abstände zwischen den Absorptionsmaxima $\Delta\lambda_{\max}$ mit zunehmender Kettenlänge geringer und konvergieren gegen einen Grenzwert im hypothetischen Fall einer unendlichen Polythiophenkette.



Schema 51: Bisborole **12**, **13**, **98** und **99**.

Während zwischen **12** und **13** noch eine Differenz der Absorptionsmaxima von $\Delta\lambda_{\max} = 61$ nm aufgefunden wird, verringert sich diese zwischen **13** und **98** auf $\Delta\lambda_{\max} = 38$ nm und zwischen **98** und **99** auf $\Delta\lambda_{\max} = 12$ nm. Extrapolation der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Kettenlänge liefert einen Grenzwert von 515-517 nm, bzw. 2.40-2.41 eV, wobei die Erhöhung der Kettenlänge mit einer sukzessiven Verschiebung der Grenzwellenlänge zu niedrigeren Frequenzen verbunden ist (Abbildung 5). Bei diesem Grenzwert ist trotz steigender Anzahl an Thienyleinheiten keine Veränderung der physikalisch-optischen Eigenschaften hypothetischer Bisborolverbindungen mehr zu erwarten, was in etwa bei einer Kettenlänge von sechs Einheiten der Fall sein dürfte.

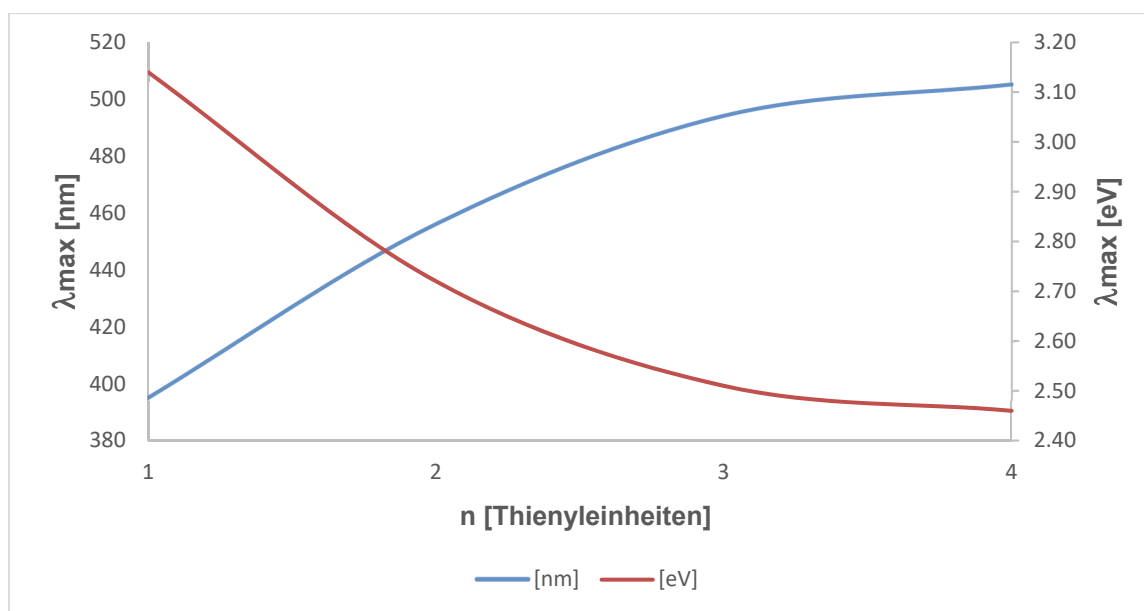


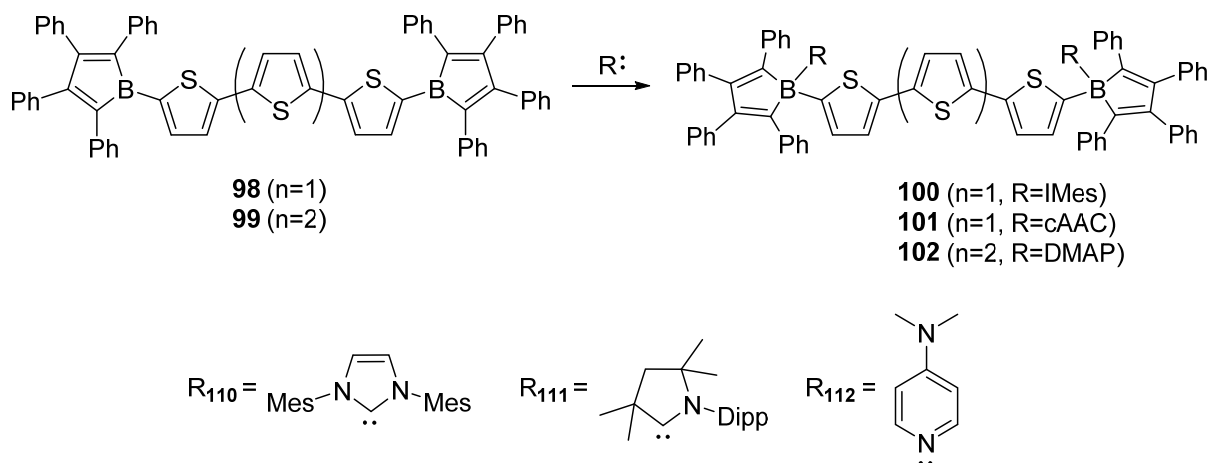
Abbildung 5: Extrapolation der Absorptionsmaxima von **12**, **13**, **98** und **99**.

1.4. Synthese und Charakterisierung der Addukte

Da bislang keine Einkristalle von **98** und **99** mit ausreichender Qualität für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden konnten, um deren Bindungsparameter diskutieren zu können, wurde versucht, diese mit Lewis-Basen in Addukte zu überführen. Diese weisen oftmals eine höhere Neigung zur Kristallisation auf und sind aufgrund der Aufhebung der Antiaromatizität und der Besetzung des freien p_z-Orbitals deutlich stabiler als freie Borole, was zudem die Möglichkeit schafft, Kristallisationsexperimente auch in koordinierenden Lösungsmitteln durchzuführen.

Synthese der Bis(boroly)oligothiophenaddukte **100-102**

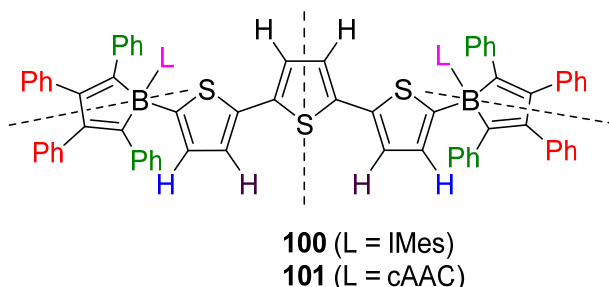
Wie aus Schema 52 ersichtlich gelang die Darstellung der Lewis-Basenaddukte **100-102** durch stöchiometrische Umsetzung des Bis(borols) **98** mit IMes (**100**) und cAAC (**101**) bzw. des Bis(borols) **99** mit DMAP (**102**) in Benzol bzw. Toluol. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Addukte konnten diese relativ einfach durch Fällung mit Pentan analysenrein isoliert werden.



Schema 52: Synthese der Lewis-Basenaddukte **100-102**.

Charakterisierung von Bis(borolyl)terthiophen-Addukt **100** und **101**

Wie schon bei den freien Borolen **98** und **99** weisen auch die Addukte **100** und **101** eine hohe Anzahl an Symmetrieelementen auf, welche die Anzahl an Signalen in den NMR-Spektren erheblich reduziert.



Schema 53: Identische Verschiebungsbereiche in den Addukten **100** und **101**.

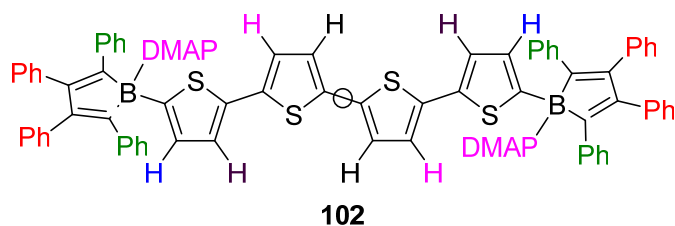
Demnach zeigt das Terthiophen-Grundgerüst auch bei **100** zwei Dubletts ($\delta = 6.68, 6.02$; (je 2H)) und ein Singulett ($\delta = 6.69$; (2H)), wobei die Dubletts aufgrund der aufgehobenen Lewisazidität der quaternisierten Borolylgruppen zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Für die Phenylgruppen wurden indes Multipletts bei $\delta = 7.15\text{--}7.13$; (8H), $\delta = 6.86\text{--}6.83$; (4H) und $\delta = 7.00\text{--}6.92$; (28H) beobachtet. Die Relaxation der Carben-Mesitylreste der Carbene bedingen ein Singulett im aromatischen Bereich ($\delta = 7.63$; (8H)) sowie zwei Singulett für die Methylgruppen in

para- ($\delta = 2.11$; (12H)) und *ortho*-Stellung ($\delta = 1.91$; (24H)), während die ungesättigten NHC-Rückgrate als ein Singulett ($\delta = 5.86$; (4H)) aufgefunden werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **100** können weiterhin alle zu erwartenden CH-Signale der Phenyl- ($\delta = 132.4, 130.9, 127.4, 126.8, 125.2, 124.4$), Mesityl- ($\delta = 129.6$), Imidazol- ($\delta = 124.0$) und Thienylgruppen ($\delta = 133.4, 122.9, 122.8$), die CH_3 -Signale der Mesitylreste ($\delta = 21.0, 19.4$) sowie neun von zehn zu erwartenden quartären Kohlenstoffatome identifiziert werden ($\delta = 150.7, 143.9, 142.0, 139.6, 137.0, 136.2, 135.9, 135.8, 128.6$).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **101** sind zwei ebenfalls hochfeldverschobene Multipletts ($\delta = 6.72\text{--}6.71, 5.33\text{--}5.32$; (je 2H), sowie ein Singulett ($\delta = 6.88$; (2H)) für das Terthiophen-Strukturmotiv zu erkennen. Die Phenylgruppen der Borolylrückgrate liefern insgesamt drei eindeutig zuzuordnende Multipletts bei $\delta = 7.20\text{--}7.18, 7.02\text{--}6.99$; (je 8H) und bei $\delta = 6.85\text{--}6.82$; (4H)), während die übrigen 20 Protonen aufgrund identischer Verschiebungsbereiche nur zusammen mit den sechs aromatischen Protonen der Diisopropylphenylreste in Form zweier Multipletts bei $\delta = 7.14\text{--}6.99$; (10H) und $\delta = 6.94\text{--}6.90$; (16H) identifiziert werden können. Die verbleibenden ^1H -NMR-Signale belegen weiterhin die Gegenwart von zwei koordinierten cAAC-Lewis-Basen. Auch im ^{13}C -NMR Spektrum von **101** können alle zu erwartenden CH-Signale der Phenyl- ($\delta = 131.1, 130.7, 127.4, 127.1, 125.3, 124.6$), Thienyl- ($\delta = 133.2, 123.3, 123.2$), Diisopropylphenyl- ($\delta = 130.3, 126.0$) und Isopropylgruppen ($\delta = 29.1$), alle CH_3 -Signale der Pyrrolidin- ($\delta = 30.1$) und Isopropylgruppen ($\delta = 25.4, 24.4$), das CH_2 -Signal der Pyrrolidgruppe ($\delta = 50.7$) sowie neun von zehn erwarteten quartären Kohlenstoffatomen ($\delta = 153.0, 147.3, 145.7, 141.0, 137.1, 136.1, 135.5, 78.7, 57.3$) identifiziert werden.

Charakterisierung des Bis(borolyl)quaterthiophen-Addukts **102**

Auch für das Bisaddukt **102** konnte alle zu erwartenden ^1H -NMR-Parameter detektiert werden. Die Koordination von zwei Äquivalenten DMAP wird hierbei durch zwei Multipletts für den Pyridin-Grundkörper ($\delta = 8.35\text{--}8.33, 5.41\text{--}5.39$) sowie ein Singulett der Methylgruppen ($\delta = 1.75$) in einem relativen Verhältnis 4:4:12 belegt.



Schema 54: Identische Verschiebungsbereiche des Addukts **102**.

Im Gegensatz dazu erweist sich die genaue Zuordnung der Signale des Quaterthiophengerüsts im Vergleich zu **100** und **101** als schwieriger, da zwei Protonen der Thienyleinheiten zusammen mit acht Protonen der Phenylgruppen ein gemeinsames Multiplett bilden ($\delta = 6.93\text{--}6.89$). Die übrigen sechs Protonen des Quaterthiophens können hingegen eindeutig in Form von drei Dubletts identifiziert werden ($\delta = 7.32, 7.23, 6.78$; (je 2H)). Die restlichen 32 Protonen der Phenylreste ergeben drei Multipletts bei $\delta = 7.42\text{--}7.40$; (8H), $7.36\text{--}7.34$; (8H) und $7.08\text{--}7.01$; (16H). Durch eine Kombination aus ^{13}C -NMR- und ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektroskopie können die CH-Einheiten der Thienylgruppen ($\delta = 132.2, 124.7, 124.4, 123.8$) eindeutig identifiziert und zugeordnet werden. Weiterhin werden im ^{13}C -NMR-Spektrum von **102** alle CH-Einheiten der Phenyl- ($\delta = 131.0, 129.9, 127.9, 127.8, 125.9, 124.9$), Pyridyl- ($\delta = 145.3, 106.3$) und Methylgruppen ($\delta = 38.1$) sowie alle neun zu erwartenden quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 154.8, 150.6, 143.8, 140.8, 138.2, 138.1, 135.5, 128.6, 127.5$) beobachtet.

Molekülstrukturen der Addukte **100-102** im Festkörper

Da sich eine strukturelle Charakterisierung der Bisborole **98** und **99** als schwierig erwiesen hat, wurden deren Lewis-Basenaddukte **100-102** kristallographisch untersucht. Geeignete Einkristalle konnten hierbei durch Abdampfen gesättigter Toluollösungen erhalten werden (Abbildungen 6-8; Tabelle 3). Während die Qualität des kristallographischen Datensatzes für das DMAP-Addukt **102** erneut keine Diskussion der Bindungsparameter erlaubt, können alle drei Festkörperstrukturen jedoch als Konnektivitätsbeweis dienen.

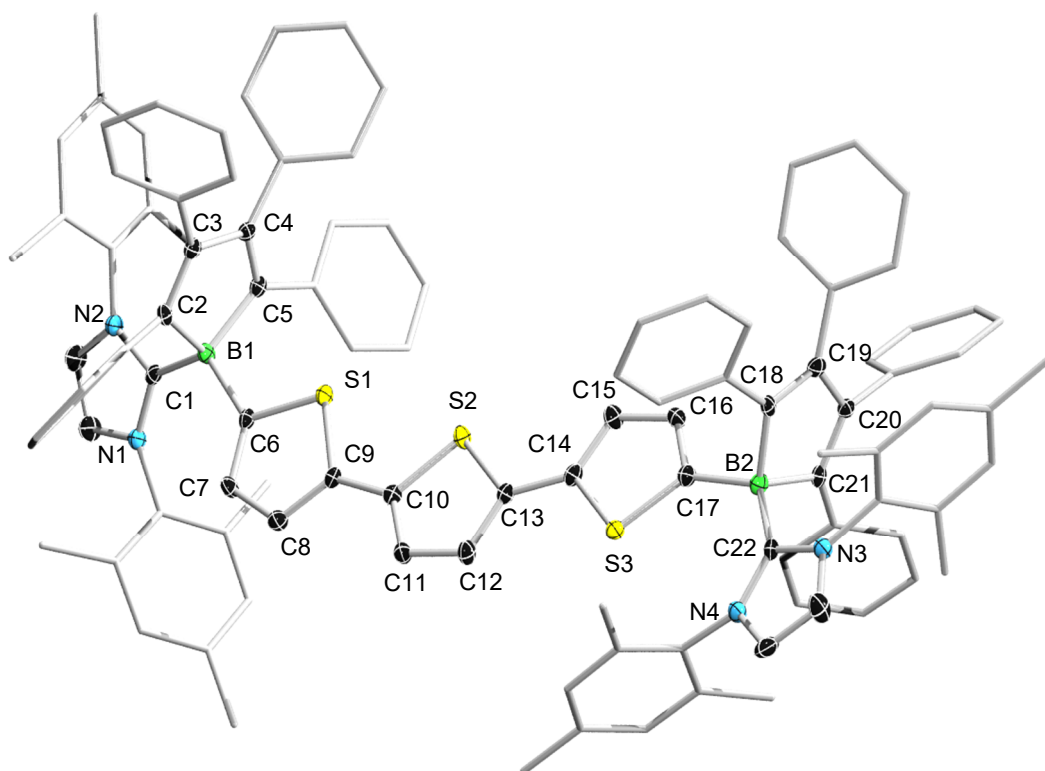


Abbildung 6: Molekülstruktur von **100** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.668(3), B1–C2 1.646(3), B1–C5 1.650(4), C2–C3 1.360(3), C3–C4 1.491(3), C4–C5 1.365(3), B1–C6 1.634(3), C6–S1 1.748(2), C17–S3 1.731(2), C17–B2 1.661(3), B2–C18 1.638(3), B2–C21 1.646(3), B2–C22 1.662(3), C18–C19 1.356(4), C19–C20 1.483(3), C20–C21 1.358(3), C1–B1–C2 111.3(2), C1–B1–C5 111.7(2), C2–B1–C5 99.6(2), B1–C2–C3 108.3(2), C2–C3–C4 111.9(2), C3–C4–C5 112.3(2), C4–C5–B1 107.8(2), C1–B1–C6 118.6(2), B1–C6–S1 116.2(2), C2–B1–C6 102.2(2), C5–B1–C6 111.4(2), S3–C17–B2 131.9(2), C17–B2–C22 122.2(2), C18–B2–C22 108.9(2), C21–B2–C22 114.6(2), C18–B2–C21 99.5(2), B2–C18–C19 108.3(2), C18–C19–C20 111.9(2), C19–C20–C21 112.4(2), C20–C21–B2 107.7(2), C17–B2–C18 104.8(2), C17–B2–C21 104.1(2).

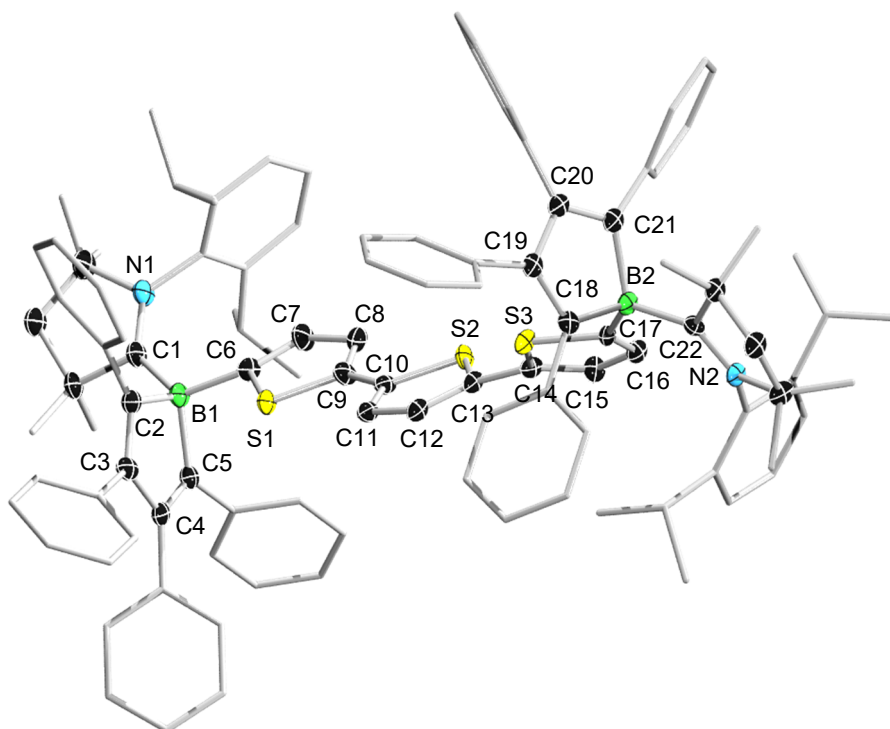


Abbildung 7: Molekülstruktur von **101** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.642(6), B1–C2 1.655(6), B1–C5 1.648(6), C2–C3 1.356(5), C3–C4 1.495(6), C4–C5 1.353(6), B1–C6 1.635(6), C6–S1 1.754(4), C17–S3 1.742(4), C17–B2 1.637(6), B2–C18 1.661(6), B2–C21 1.655(6), B2–C22 1.648(6), C18–C19 1.356(5), C19–C20 1.482(6), C20–C21 1.362(5), C1–B1–C2 105.1(3), C1–B1–C5 114.7(3), C2–B1–C5 98.6(3), B1–C2–C3 108.6(3), C2–C3–C4 111.8(4), C3–C4–C5 111.9(3), C4–C5–B1 108.7(3), C1–B1–C6 124.2(3), B1–C6–S1 112.4(3), C2–B1–C6 106.4(3), C5–B1–C6 104.6(3), S3–C17–B2 113.6(3), C17–B2–C18 107.2(3), C17–B2–C21 105.0(3), C18–B2–C21 97.9(3), B2–C18–C19 108.8(3), C18–C19–C20 112.3(3), C19–C20–C21 111.7(3), C20–C21–B2 109.0(3), C18–B2–C22 105.3(3), C21–B2–C22 116.0(3), C17–B2–C22 122.4(3).

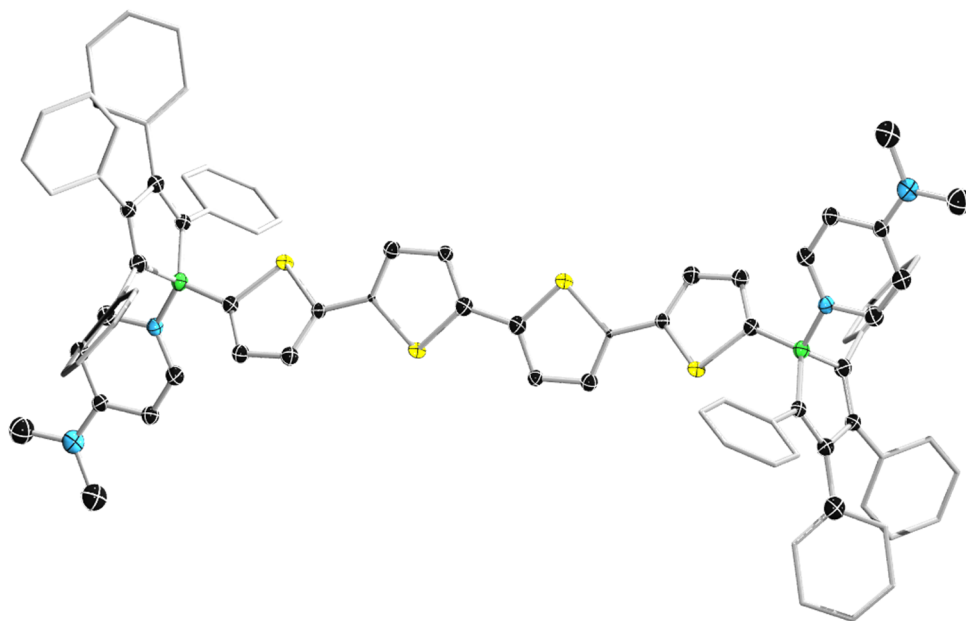


Abbildung 8: Molekülstruktur von **102** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Aufgrund mangelnder Qualität der Messdaten ist keine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln sinnvoll.

Die B–C-Bindungslängen zur Lewis-Base in **100** und **101** liegen in einem typischen Bereich für derartige dative Wechselwirkungen^[32], wobei die B–C-Bindungen in **101** (1.642(6) Å, 1.648(6) Å) geringfügig kürzer sind als in **100** (1.668(3) Å, 1.662(3) Å). Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die B–C-Abstände innerhalb der Borolgruppen kaum und sind vergleichbar zu verwandten Systemen^[32]. Demnach ist davon auszugehen, dass die Natur der Lewis-Base nur einen untergeordneten Einfluss auf die Bindungssituation der Boroleinheiten ausübt, was auch an nahezu identischen Bindungswinkeln in **100** und **101** erkennbar ist. Die Summen der Innenwinkel betragen für **100** 539.9° und 539.8° bzw. für **101** 539.6 und 539,7° und entsprechen somit im Rahmen der Standardabweichung der exakten Winkelsumme von 540° im planaren Fünfeck. Alle Winkel um das vierfach-kordinierte Boratom befinden sich im Bereich eines verzerrten Tetraeders. Betrachtet man die Torsionswinkel für **100** (C1–B1–C6–S1 153.5(2)°, S1–C9–C10–C11 172.8(2)°, S2–C13–C14–S3 178.3(1)°, C16–C17–B2–C22 176.5(2)°), stellt man eine annähernd koplanare Anordnung der

beteiligten Heterocyclen fest, während **101** signifikant größere Abweichungen zeigt (C1–B1–C6–S1 156.3(2)°, C8–C9–C10–C11 170.3(4)°, S2–C13–C14–S3 139.7(3)°, S3–C17–B2–C22 149.0(3)°). Den größten Anteil an diesen Unterschieden wird Packungseffekten im Festkörper zugeschrieben.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsparameter von **100** und **101** im Vergleich.

Längen [Å]	100	101	Winkel [°]	100	101
B1–C1	1.668(3)	1.642(6)	C1–B1–C2	111.3(2)	105.1(3)
B1–C2	1.646(3)	1.655(6)	C1–B1–C5	111.7(2)	114.7(3)
B1–C5	1.650(4)	1.648(6)	C2–B1–C5	99.6(2)	98.6(3)
C2–C3	1.360(3)	1.356(5)	B1–C2–C3	108.3(2)	108.6(3)
C3–C4	1.491(3)	1.495(6)	C2–C3–C4	111.9(2)	111.8(4)
C4–C5	1.365(3)	1.353(6)	C3–C4–C5	112.3(2)	111.9(3)
B1–C6	1.634(3)	1.635(6)	C4–C5–B1	107.8(2)	108.7(3)
C6–S1	1.748(2)	1.754(4)	C1–B1–C6	118.6(2)	124.2(3)
C17–S3	1.731(2)	1.742(4)	C2–B1–C6	102.2(2)	106.4(3)
C17–B2	1.661(3)	1.637(6)	C5–B1–C6	111.4(2)	104.6(3)
C18–B2	1.638(3)	1.661(6)	B1–C6–S1	116.2(2)	112.4(3)
C21–B2	1.646(3)	1.655(6)	S3–C17–B2	131.9(2)	113.6(3)
C22–B2	1.662(3)	1.648(6)	C17–B2–C18	104.8(2)	107.2(3)
C18–C19	1.356(4)	1.356(5)	C17–B2–C21	104.1(2)	105.0(3)
C19–C20	1.483(3)	1.482(6)	C17–B2–C22	122.2(2)	122.4(3)
C20–C21	1.358(3)	1.362(5)	C18–B2–C21	99.5(2)	97.9(3)
			B2–C18–C19	108.3(2)	108.8(3)
			C18–C19–C20	111.9(2)	112.3(3)
			C19–C20–C21	112.4(2)	111.7(3)
			C20–C21–B2	107.7(2)	109.0(3)
			C18–B2–C22	108.9(2)	105.3(3)
			C21–B2–C22	114.6(2)	116.0(3)

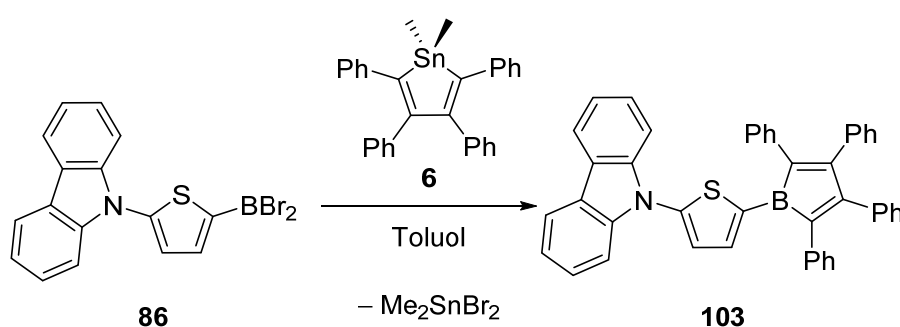
2. Bor-funktionalisiertes 9-(Thien-2-yl)carbazol

Wie in der Einleitung dargelegt, wurden bereits 9-(Thien-2-yl)carbazolyl-substituierte Spezies auf Grundlage von Dimesitylboranen, Diazaborolen und Diborenen verwirklicht und insbesondere auf deren strukturelle und optische Eigenschaften hin untersucht.^[94-96, 101] Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Realisierung und Charakterisierung von Borolen, 1,2-Azaborinen und Dimesitylboranverbindungen auf Basis des nicht-substituierten 9-(Thien-2-yl)-carbazols, sowie den Vergleich mit seinen bereits literaturbekannten Analoga.

2.1. Darstellung und Charakterisierung der Borolverbindung

Synthese des Carbazolthienylborols 103

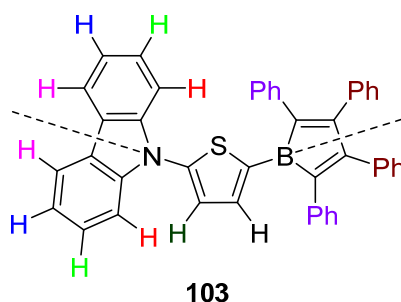
Die Synthese des Borols **103** gelang durch eine Zinn-Bor-Austauschreaktion zwischen dem Boran **86** und dem Stannol **6** (Schema 55). Um die Isolierung von **103** in möglichst guter Ausbeute zu ermöglichen, wurde die Lösungsmittelmenge (Toluol) möglichst geringgehalten, da auf diese Weise das Produkt im Verlauf der Reaktion aus der Reaktionslösung ausfällt. Nach Filtration und Waschen mit Pentan konnte **103** demnach in guter Ausbeute analysenrein isoliert werden.



Schema 55: Synthese von Carbazolthienylborol **103**.

Charakterisierung des Carbazolthienylborols **103**

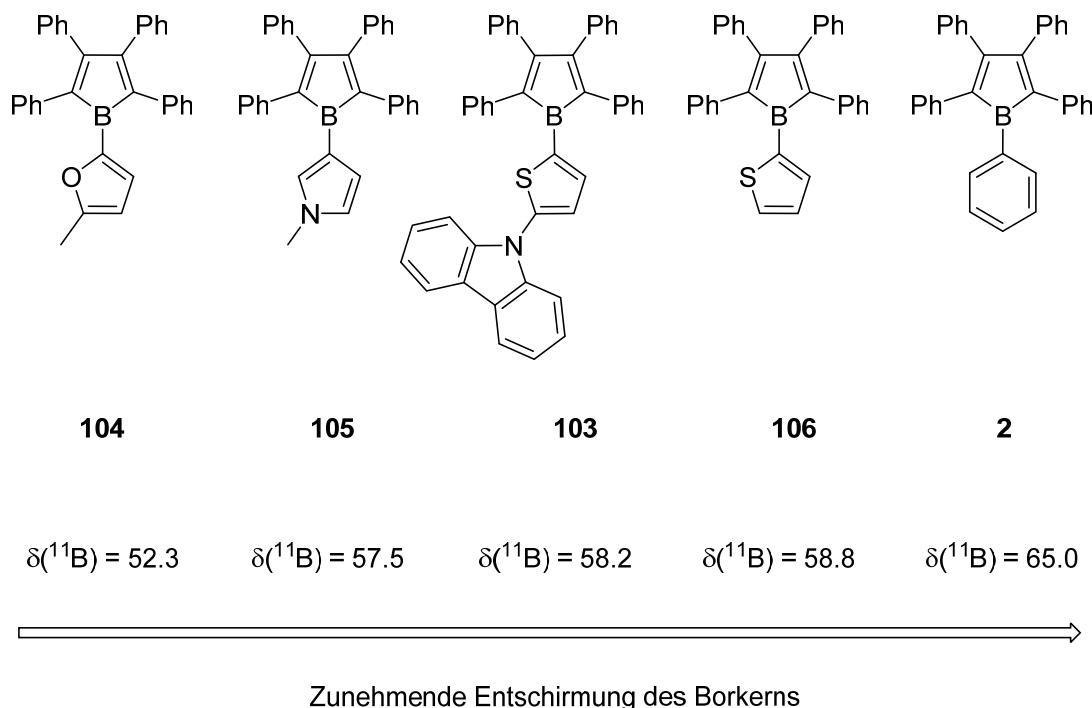
Die NMR-spektroskopische Charakterisierung wird wie schon bei den Oligothiophenborolsystemen durch Symmetrieelemente signifikant vereinfacht (Schema 56) und es konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden.



Schema 56: Ausgewählte Symmetrieelemente von **103** im ^1H -NMR-Spektrum.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **103** werden drei Multipletts für die Carbazol- ($\delta = 7.82\text{--}7.80$, $7.50\text{--}7.49$, $7.23\text{--}7.20$; (je 2H)) und zwei Dubletts für die Thienyleinheit ($\delta = 7.75$, 6.69 ; (je 1H)) detektiert. Die Phenylgruppen des Borolrückgrats sind in Form von drei Multipletts ($\delta = 7.07\text{--}7.04$, $6.89\text{--}6.83$; (je 6H)), $7.34\text{--}7.32$; (4H)) erkennbar. Die verbleibenden sechs Protonen der Carbazol- und Phenylgruppen werden aufgrund von Überlagerung als gemeinsames Multiplett identifiziert ($\delta = 7.17\text{--}7.13$), was durch ^{13}C -NMR und ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektroskopie ebenfalls belegt wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **103** können alle Kohlenstoffatome der CH-Einheiten der Carbazol- ($\delta = 126.7$, 121.8 , 120.5 , 111.1), Phenyl- ($\delta = 130.4$, 123.0 , 127.6 , 127.5 , 126.3 , 124.8) und Thienylgruppen ($\delta = 145.8$, 123.4) und alle zu erwartenden quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 162.2$, 154.4 , 141.1 , 141.0 , 140.7 , 136.9 , 128.2 , 128.0) identifiziert und zugeordnet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **103** wird lediglich ein breites Signal bei $\delta = 58.8$ detektiert, dessen chemische Verschiebung nahezu identisch mit dem literaturbekannten Thienylborol **106** ($\delta = 58.2$) ist. Demnach hat die Carbazolyeinheit nur einen minimalen Effekt auf die elektronische Umgebung des Borzentrums. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des Schwefelatoms deutlich ausgeprägter, wie beim Vergleich mit *N*-Methylpyrrolylborol **105** ($\delta = 57.5$),

Methylfuranylborol **104** ($\delta = 52.3$) oder dem nicht-heteroaromatisch substituierten Pentaphenylborol **2** ($\delta = 65.0$) deutlich wird (Schema 57).^[15]



Schema 57: ^{11}B -NMR-Signale verschiedener (hetero)aromatisch-substituierter Borole im Vergleich.

Spektroskopische Untersuchungen von **103**

Das UV/VIS-Spektrum von **103** weist drei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 447$, 337 und 291 nm auf (Abbildung 9), wobei das Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 447$ relativ breit ist. Um den elektronischen Einfluss der Boreinheit auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, eignet sich der Vergleich mit den Carbazolyl-substituierten Diazaborolen **85**, **107** und **108** sowie mit dem Diboren **88** (Abbildung 10; Tabelle 4).^[95-96] Bei allen Carbazolyl-substituierten 1,3,2-Diazaborolen wurden jeweils zwei Absorptionsmaxima identifiziert, welche sich alle in einem sehr engen Bereich befinden ($\lambda_{\text{max}1} = 290\text{-}300$ nm, $\lambda_{\text{max}2} = 320\text{-}340$ nm) und ebenfalls bei **103** beobachtet werden. Das im sichtbaren Wellenlängenbereich befindliche Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}3} = 447$) findet bei den Diazaborolen hingegen kein Gegenstück, was der deutlich unterschiedlichen elektronischen Natur der Boreinheit zugesprochen werden kann.

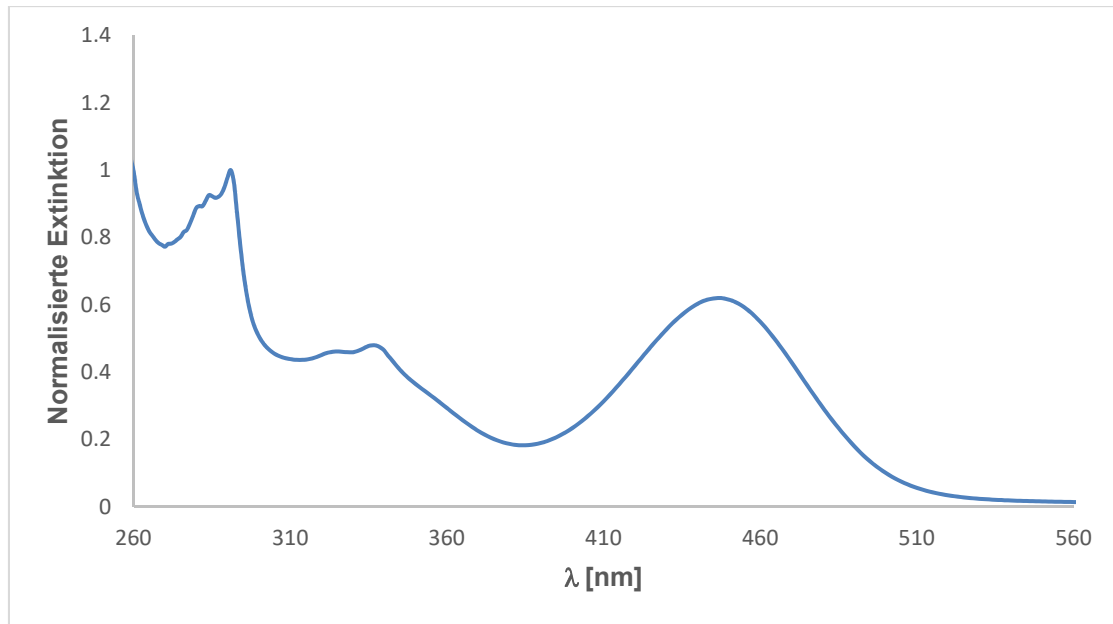


Abbildung 9: UV-VIS-Spektrum von **103**.

Tabelle 4: Vergleich der UV/VIS-Daten von **103** mit Carbazolyl-substituierten Borverbindungen.

	85	107	108	88	103
$\lambda_{\text{max}1}$ [nm]	296	298	297	330	291
$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]	321	329	340	499	337
$\lambda_{\text{max}3}$ [nm]				581	447

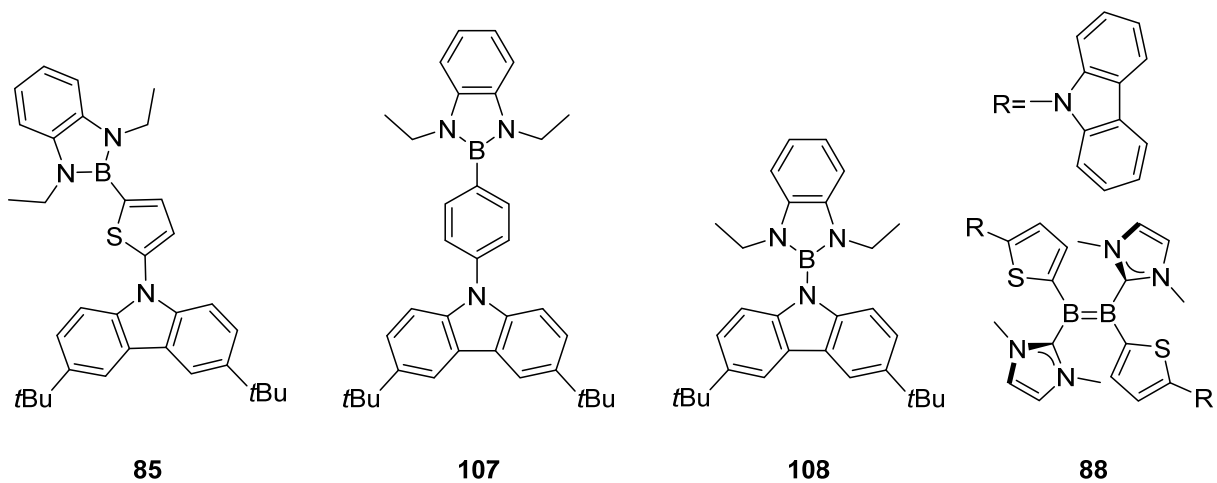
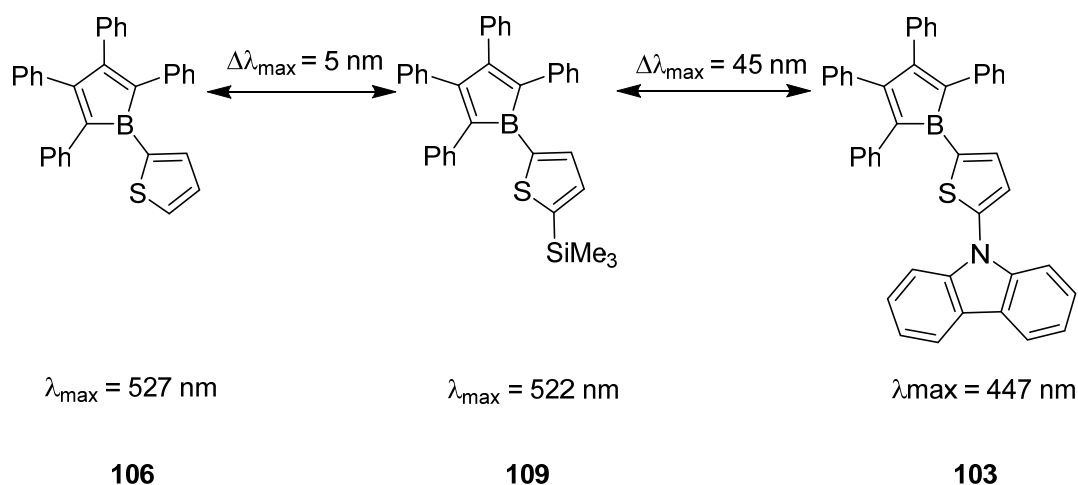


Abbildung 10: Zum Vergleich herangezogene Carbazolyl-substituierte Borspezies.

Das zu **103** vergleichbar substituierte Diboren **88** zeigt im UV-VIS-Spektrum in diesen charakteristischen Bereichen zwei Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max 1} = 330$ nm, ($\lambda_{\max 2} = 499$ nm) sowie ein weiteres zu höheren Wellenlängen verschobenes im sichtbaren Bereich ($\lambda_{\max 3} = 581$ nm). Demnach bedingen sowohl sehr elektronenarme (Borol), als auch elektronenreiche funktionelle Gruppen (Diboren) bei identischer Carbazolyl-Substitution Absorptionen im sichtbaren Bereich und damit verbunden eine hinreichend kleine HOMO-LUMO-Lücke. Vergleicht man nun das Carbazolborol **103** mit verwandten Thienylborolen **106** und **109**, offenbart sich der deutliche Einfluss des Substituenten am Thienytring auf die Lage der langwelligsten Absorptionsbande (Schema 58). Während die Silylgruppe in **109** ($\lambda_{\max 1} = 522$ nm) lediglich eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu **106** ($\lambda_{\max 1} = 527$ nm) hat, führt die Gegenwart einer Carbazolylgruppe zu einer deutlichen Blauverschiebung (**103**: $\lambda_{\max 3} = 447$).^[15]



Schema 58: Absorptionsmaxima thienyl-substituierter Borole im Vergleich.

Zur näheren Untersuchung der ungewöhnlich hohen Blauverschiebung von **103** wurden DFT-Rechnungen für die Borole **2**, **106**, **103** und **105** durchgeführt, welche eine veränderte energetische Lage der Grenzorbitale von **103** im Vergleich zu **2** und **106** zeigen. Während die energetische Lage des LUMOs bei den Borolen **2**, **106** und **103** annähernd identisch ausfällt, liegen HOMO und HOMO-1 bei **103** energetisch identisch vor (Abbildung 11). Die energetische Lage des LUMOs von **105** befindet sich

im Vergleich zu **2**, **106** und **103** etwas höher. Die berechnete Oszillatorstärke des HOMO-LUMO-Übergangs ist für **103** ($f = 0.0059$) im Vergleich zu **2** ($f = 0.0153$), **106** ($f = 0.0084$) und **105** ($f = 0.0203$) verringert, für den HOMO–1-LUMO-Übergang (**103** ($f = 0.8548$); **2** ($f = 0.0587$); **106** ($f = 0.0730$); **105** ($f = 0.4471$)) jedoch deutlich erhöht. Aus diesem Grund entspricht das beobachtete Absorptionsmaximum (**103**: $\lambda_{\max 3} = 447$) sehr wahrscheinlich einem HOMO–1-LUMO-Übergang, während der HOMO-LUMO-Übergang (berechnet: 549 nm) aufgrund einer sehr schwachen Intensität im UV-VIS-Spektrum nicht detektiert werden kann. Die experimentell beobachtete Blauverschiebung von **105** ($\lambda_{\max 1} = 470$ nm) im Vergleich zu **2** ($\lambda_{\max 1} = 567$ nm) und **106** ($\lambda_{\max 1} = 527$ nm) hingegen liegt in der höheren Lage des LUMOs begründet, und entspricht einem HOMO-LUMO-Übergang.^[15]

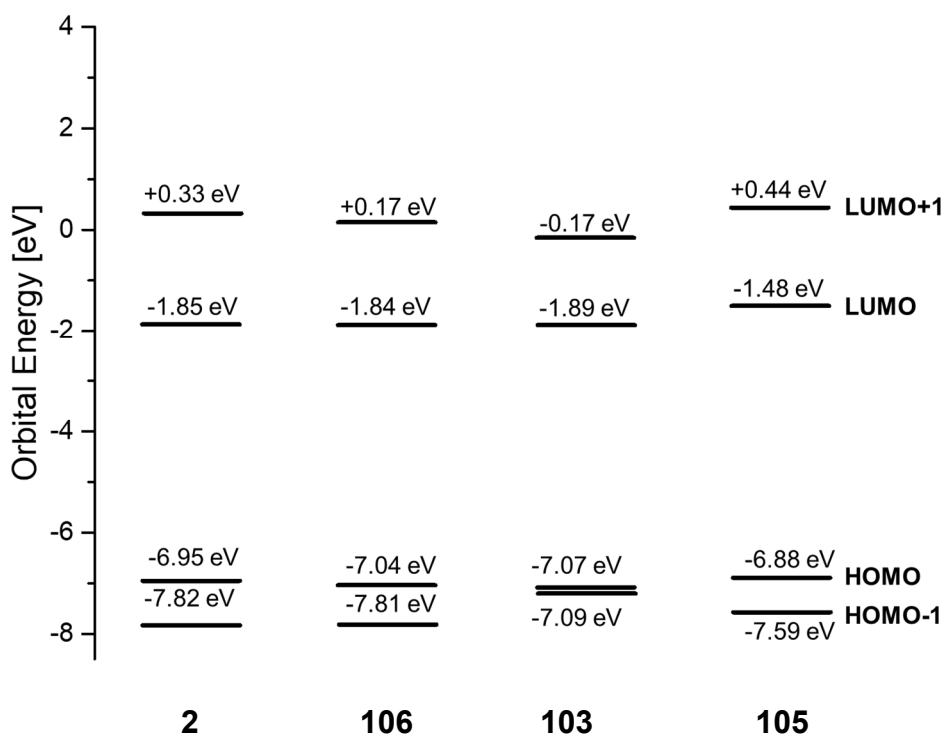


Abbildung 11: DFT (CAM-B3LYP /6-31G(d)) - berechnete Orbitalenergien der Borole **2**, **106**, **103** und **105** (4) im Vergleich.

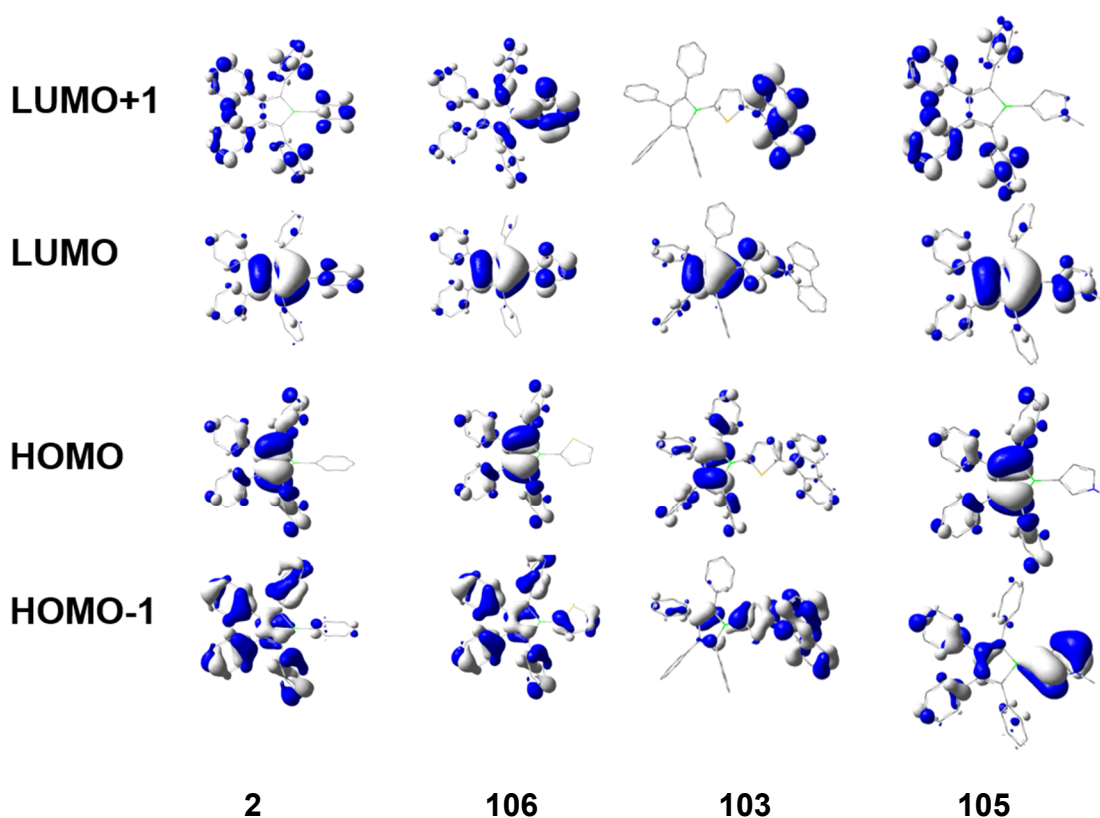


Abbildung 12: DFT (CAM-B3LYP /6-31G(d)) berechnete Grenzorbitale der Borole **2**, **106**, **103** und **105** im Vergleich.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von **103** wurden weiterhin cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm offenbart hierbei einen Redoxprozess bei $E_{pc} = -1.60$ V sowie drei Oxidationsprozesse bei $E_{pa} = 0.46$, 0.64 und 0.87 V (Abbildung 11, Tabelle 5). Die Reduktion von **103** erfolgt somit im Vergleich zu den literaturbekannten Vertretern **106** ($E_{1/2} = -1.63$ V) und **109** ($E_{1/2} = -1.65$ V) bei vergleichbaren Potentialen, wobei der Reduktionsprozess für **103** irreversibel ist. Der Einfluss der Carbazolgruppe auf das Reduktionspotential ist somit deutlich geringer als auf die optischen Eigenschaften (Tabelle 5).

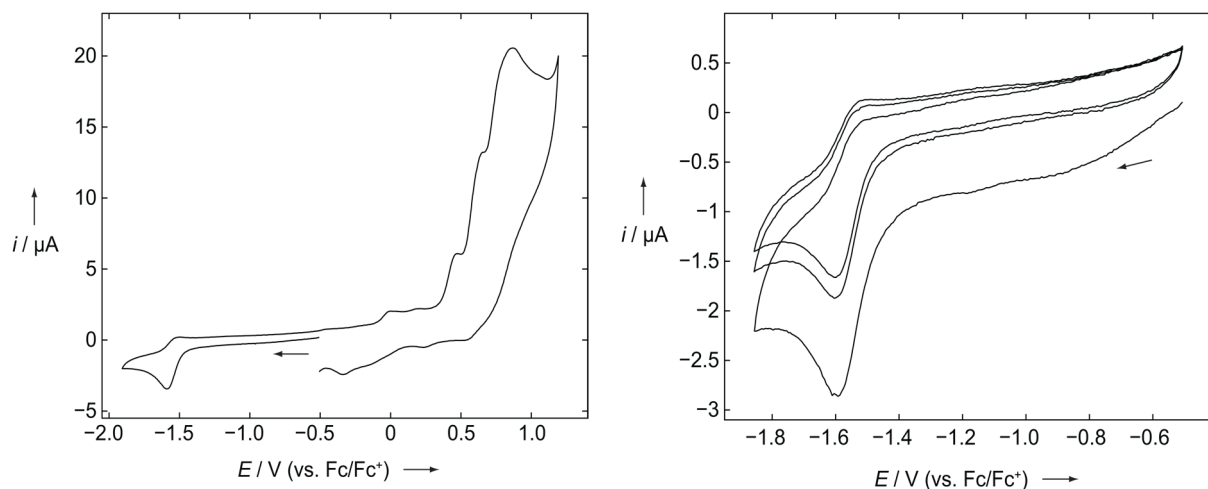


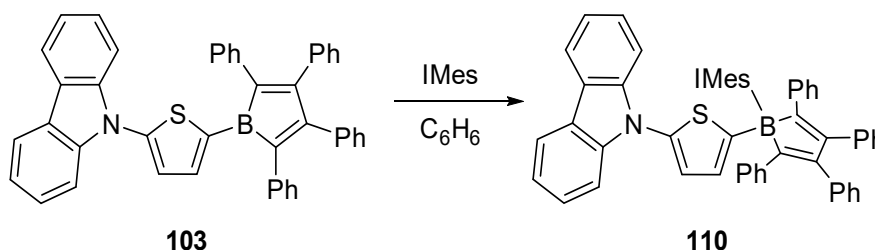
Abbildung 13: Cyclovoltammogramm von **103** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, gemessen mit 250 mVs^{-1} . Formale Potentiale: $E_{\text{pc}} = -1.60 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = +0.46 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = +0.64 \text{ V}$ und $E_{\text{pa}} = +0.87 \text{ V}$ (relativ zu Fc/Fc^+).

Tabelle 5: Vergleich der UV-VIS- und elektrochemischen Parameter von **103**, **106** und **109**

	103	106	109
λ_{max} [nm]	447	527	522
E_{pc} [V]	-1.60	-1.63	-1.65

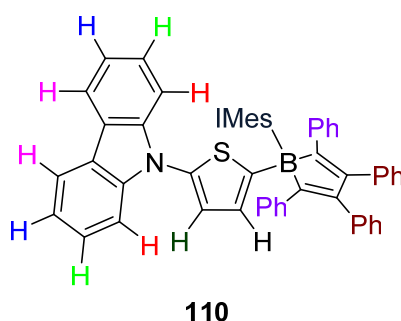
2.2. Darstellung und Charakterisierung des Addukts **110**

Da eine Charakterisierung des Borols **103** im Festkörper nicht gelungen ist, wurde dieses durch Umsetzung mit einem Äquivalent IMes in das Addukt **110** überführt, welches durch Ausfällen und Waschen mit Pentan isoliert wurde (Schema 59).



Schema 59: Darstellung von Addukts **110**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **110** zeigt alle zu erwartenden Signale. Die *CH*-Gruppen am Carbazolrest wird in Form von vier Multipletts ($\delta = 7.96\text{--}7.94$, $7.51\text{--}7.49$, $7.30\text{--}7.27$, $6.98\text{--}6.95$; je 2H) identifiziert, welche im Vergleich zum freien Borol **103** alle leicht zu höheren Frequenzen verschoben sind (Schema 60).



Schema 60: Identische Verschiebungsbereiche der Protonen im Addukt **110**.

Die *CH*-Gruppen der Thienyleinheit, dagegen wurden als Dublett ($\delta = 6.68$, 6.64 ; je 2H) bei tieferen Frequenzen beobachtet, was mit der Adduktbildung und der Besetzung des vormals leeren p_z -Orbitals am Borzentrum zusammenhängt. Aufgrund eines geringeren Unterschieds der chemischen Verschiebung ist ein Dacheffekt bei den beiden Signalen zu erkennen. Die aromatischen Protonen der Borolyeinheit werden als drei Multipletts bei $\delta = 7.20\text{--}7.15$ (6H), bei $\delta = 7.05\text{--}7.03$ (4H) und bei $\delta = 6.93\text{--}6.83$ (10H) detektiert. Zudem können alle Signale des NHCs eindeutig zugeordnet werden, wobei die Integration die Gegenwart eines Moleküls IMes in **110** bestätigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum können alle *CH*-Signale der Carbazol- ($\delta = 126.9$, 124.5 , 120.2 , 111.1), Thienyl- ($\delta = 130.4$, 123.2), Mesityl- ($\delta = 129.7$) und Imidazolgruppen ($\delta = 124.1$) sowie die CH_3 -Signale ($\delta = 20.8$, 10.7) der Methylgruppen eindeutig identifiziert werden. Auch alle zu erwartenden zwölf quartären Kohlenstoffatome werden beobachtet ($\delta = 150.7$, 143.9 , 142.8 , 141.7 , 139.7 , 136.8 , 136.2 , 136.0 , 128.2 , 128.0 , 125.9 , 123.7). Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **110** zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = -8.1$, welches sich im typischen Bereich von NHC-Boroladdukten befindet (vgl. **3**-IMes: $\delta = -3.04$ ppm).^[102] Durch langsames

Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluollösung wurden Einkristalle von **110** erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 14).

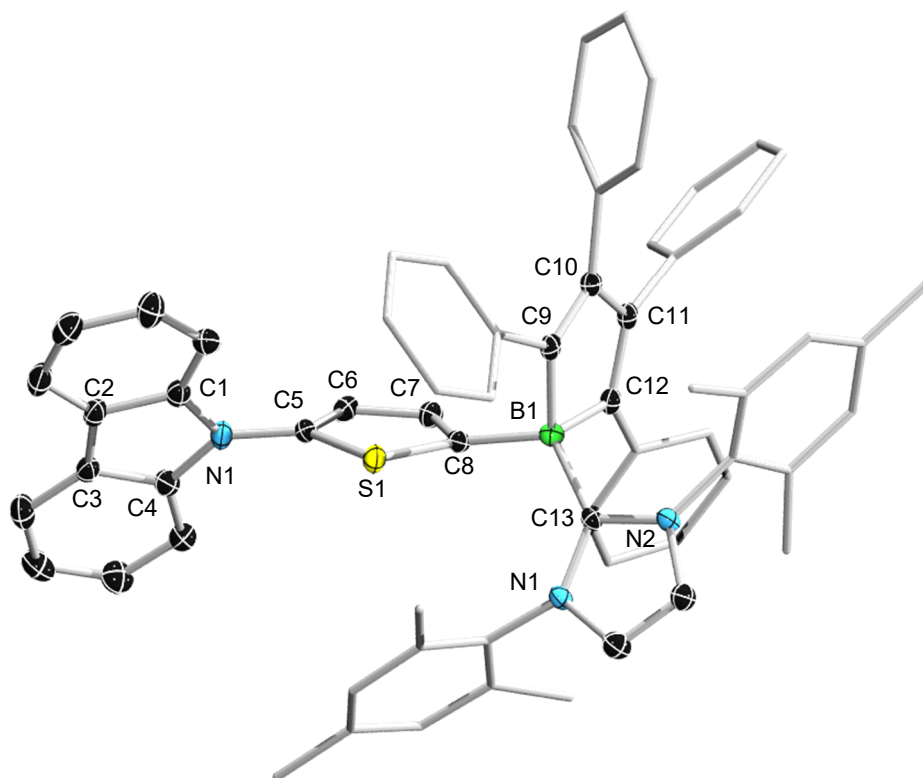


Abbildung 14: Molekülstruktur von **110** im Festkörper. Die thermischen Elipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–C1 1.395(2), N1–C4 1.396(2), N1–C5 1.411(2), C5–S1 1.727(2), S1–C8 1.733(2), C8–B1 1.637(3), B1–C9 1.645(3), B1–C12 1.637(3), C9–C10 1.363(2), C10–C11 1.477(3), C11–C12 1.364(3), B1–C13 1.662(3), C13–N1 1.367(2), C13–N2 1.373(2), C1–N1–C5 124.8(2), C4–N1–C5 126.6(2), N1–C5–S1 120.9(1), S1–C8–B1 124.0(1), C8–B1–C9 103.7(1), C8–B1–C12 108.7(1), B1–C9–C10 108.0(2), C9–C10–C11 111.9(2), C10–C11–C12 112.3(2), C11–C12–B1 108.1(2), C9–B1–C12 99.4(1), C8–B1–C13 118.9(2), C9–B1–C13 112.4(1), C12–B1–C13 111.7(1).

Verbindung **110** weist analog zu den Addukten **100** ($\Sigma = 539.9^\circ$ und 539.8°) und **101** (539.6 und 539.7°) einen nahezu perfekt planaren Bor-Heterocyclus BC_4 mit einer Winkelsumme $\Sigma = 539.7^\circ$ auf und das zentrale Boratom zeigt erwartungsgemäß eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Durch die Adduktbildung werden für das

Kohlenstoffrückgrat der Boroleinheit alternierende C-C-Bindungen aufgefunden (C9–C10 1.363(2) Å, C10–C11 1.477(3) Å, C11–C12 1.364(3) Å), was das Fehlen jeglicher Konjugation unterstreicht. Im Gegensatz zu **100** und **101** sind die aromatischen Thienyl- und Carbazolylgruppen jedoch nicht mehr coplanar angeordnet, wie aus den Torsionswinkeln C1–N1–C5–S1 123.8(2) und C7–C8–B1–C13 136.1(2)) hervorgeht. Die C–N-Bindung zwischen der Carbazol- und Thienyleinheit (N1–C5 1.411(2) Å) ist gegenüber den C–N-Bindungen innerhalb der Carbazolgruppe (N1–C1 1.395(2) und N1–C4 1.396(2)) geringfügig verlängert, was zusammen mit der Winkelsumme Σ_{N1} (360.0°) für eine nahezu vollständige Delokalisierung des Elektronenpaars spricht.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht zeigt **110** ein lumineszentes Verhalten, wobei die durchgeführten photophysikalischen Untersuchungen später unter **2.4.** diskutiert werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Um den Einfluss der Adduktbildung auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde **110** mittels Cyclovoltammetrie untersucht und die Ergebnisse mit den Befunden des entsprechenden freien Borols **103** verglichen. Das Cyclovoltammogramm von **110** zeigt wie **103** vier Signale (Abbildung 10, rechts), welche irreversiblen Oxidationsprozessen zugeordnet werden können. Aufgrund der veränderten elektronischen Beschaffenheit des Addukts **110** im Vergleich zu **103** ist jedoch festzuhalten, dass alle elektrochemischen Prozesse zu positiveren Potentialen verschoben vorliegen.

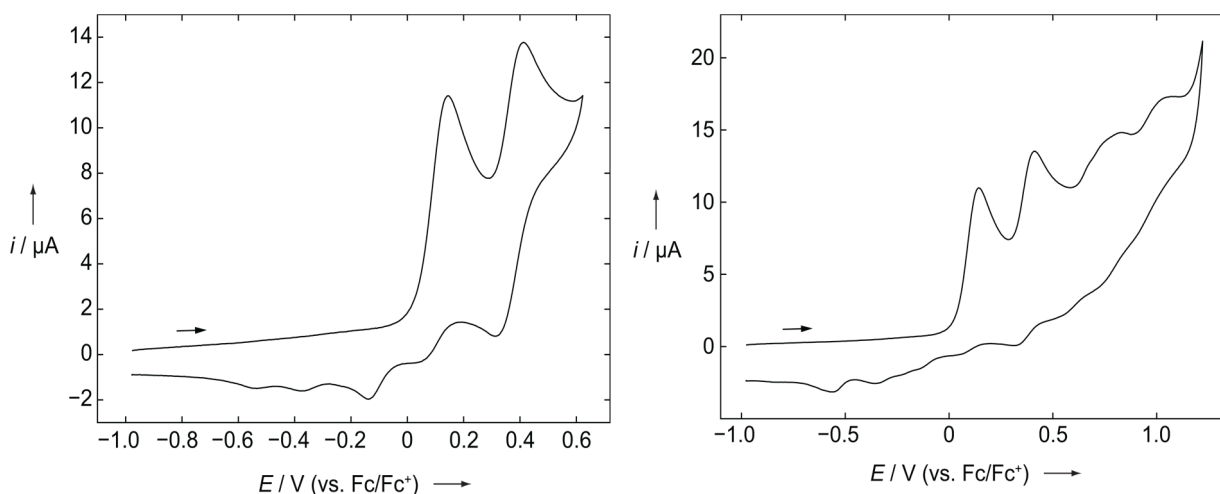


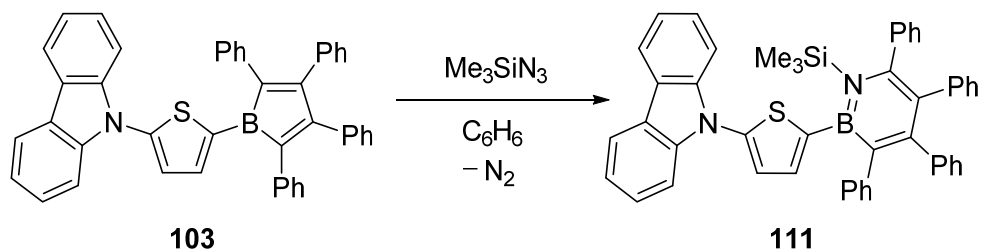
Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **110** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, gemessen mit 250 mVs^{-1} . Formales Potential: $E_{\text{pa}} = +0.15 \text{ V}, +0.42 \text{ V}, \text{ ca. } +0.77 \text{ V (breit) und ca. } 1.02 \text{ V (breit)}$ (relativ zu Fc/Fc^+).

2.3. Darstellung und Charakterisierung des Azaborinins

Um den elektronischen Einfluss der Thienylcarbazolgruppierung auf die Eigenschaften verschiedener Bor-basierter Materialien genauer abschätzen zu können, wurde das Borol **103** durch Stickstoffinsertion zum 1,2-Azaborinin **111** umgesetzt. Dies ist besonders im Hinblick auf die elektronischen und spektroskopischen Unterschiede zwischen antiaromatischen und aromatischen Systemen von Interesse.

Darstellung des Carbazolthienyl-1,2-azaborinins **111**

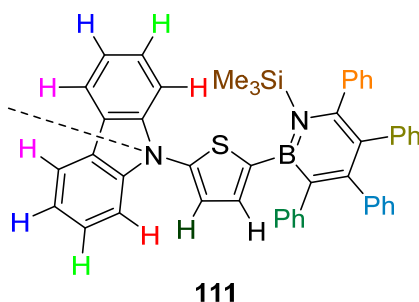
Die Darstellung von **111** erfolgte in der Einleitung diskutierten Methode durch Umsetzung von **103** mit Me_3SiN_3 in Benzol. Die Reaktion verläuft hierbei quantitativ und die Isolierung von **111** gelang problemlos durch Ausfällen und Waschen mit Pentan (Schema 61).



Schema 61: Darstellung des 1,2-Azaborinins **111**.

Charakterisierung des 1,2-Azaborinins **111**

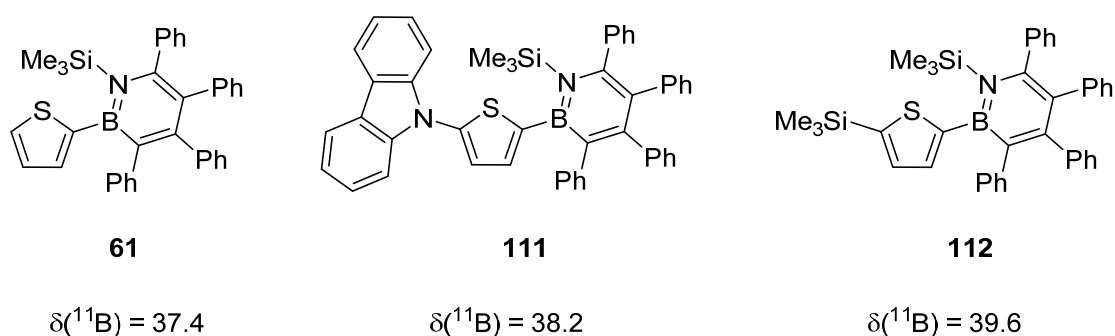
Die Insertion der N-R-Einheit in das Borolgrundgerüst ist mit der Aufhebung C_{2v} -Symmetrie des Borols verbunden, was mit einer deutlich höheren Anzahl an Signalen im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **111** einhergeht (Schema 62). Demnach wurden im ^1H -NMR-Spektrum für die Carbazoleinheit zwei Multipletts ($\delta = 7.97\text{--}7.95$, $7.51\text{--}7.50$; je 2H) beobachtet, wobei die zwei zusätzlichen noch zu erwartenden Signale durch Frequenzüberlagerung mit den Phenylgruppen des Rückgrats in Form von zwei gemeinsamen Multipletts ($\delta = 7.35\text{--}7.30$, $7.23\text{--}7.20$; je 4H) detektiert werden. Die Zuordnung gelingt hierbei eindeutig mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -NMR Korrelationspektroskopie.



Schema 62: Identische Verschiebungsbereiche im Azaborinin **111**.

Die verbleibenden ^1H -NMR-Signale des Phenylrückgrats werden als Multipletts bei $\delta = 7.06\text{--}7.03$ (2H), $7.00\text{--}6.99$ (2H), $\delta = 6.96\text{--}6.87$ (6H) und $6.80\text{--}6.64$ (6H) beobachtet. Die Thienylgruppe liefert zudem zwei Multipletts ($\delta = 7.29\text{--}7.28$,

6.86–6.85; je 2H), welche aufgrund der verringerten Lewis-Acidität des Borzentrums von **111** im Vergleich zum Borol **103** ($\delta = 7.75, 6.69$) zu tieferen Frequenzen verschoben vorliegen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **111** wurden aufgrund der Symmetrierniedrigung deutlich mehr Signale aufgefunden, wobei alle erwarteten Signale beobachtet und eindeutig zugeordnet werden können. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **111** zeigt ein breites Signal bei $\delta = 38.2$, wobei die chemische Verschiebung vergleichbar mit den Azaborininen **61** ($\delta = 37.4$) und **112** ($\delta = 39.6$) ist (Schema 63).



Schema 63: Chemische ^{11}B -NMR-Verschiebungen verschiedener Thienyl-1,2-azaborinine.

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Benzollösung wurden Einkristalle von **111** erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 16). Im Vergleich zum Addukt **110** (B1–C8 1.637(3) Å, N1–C5 1.411(2) Å) sind die B1–C5 (1.565(3) Å) und N2–C8-Bindungen (1.397(2) Å) leicht verkürzt, was mit der unterschiedlichen elektronischen Struktur des aromatischen Azaborininfragments im Zusammenhang steht. Erneut zeigen die Ringfragmente keine coplanare Anordnung, wie aus den den Torsionswinkeln N1–B1–C5–S1 136.3(2)° und C7–C8–N2–C9 129.1(2)° hervorgehen. Die 1,2-Azaborinineinheit ist planar ($\Sigma = 718.7^\circ$) und auch das Stickstoffzentrum der Carbazolylgruppe ist trigonal-planar koordiniert ($\Sigma_{1/2} = 359.4^\circ$). Interessanterweise wird für **111** eine Angleichung der C–N-Bindungslängen in der Carbazoleinheit (N2–C8 1.397(2) Å, N2–C9 1.398(2) Å, N2–C12 1.401(2) Å) beobachtet (vgl. **110**: N1–C5 1.411(2) Å, N1–C1 1.395(2) Å, N1–C4 1.396 Å) was erneut die Unterschiede in der Natur der Azaborininfunktionalität

hervorhebt. Ein struktureller Vergleich mit den bereits bekannten Thienyl-substituierten 1,2-Azaborininen **61** und **112** ist nicht möglich, da für diese Verbindungen keine Daten mit ausreichender Qualität für eine Diskussion struktureller Parameter erhalten wurden.

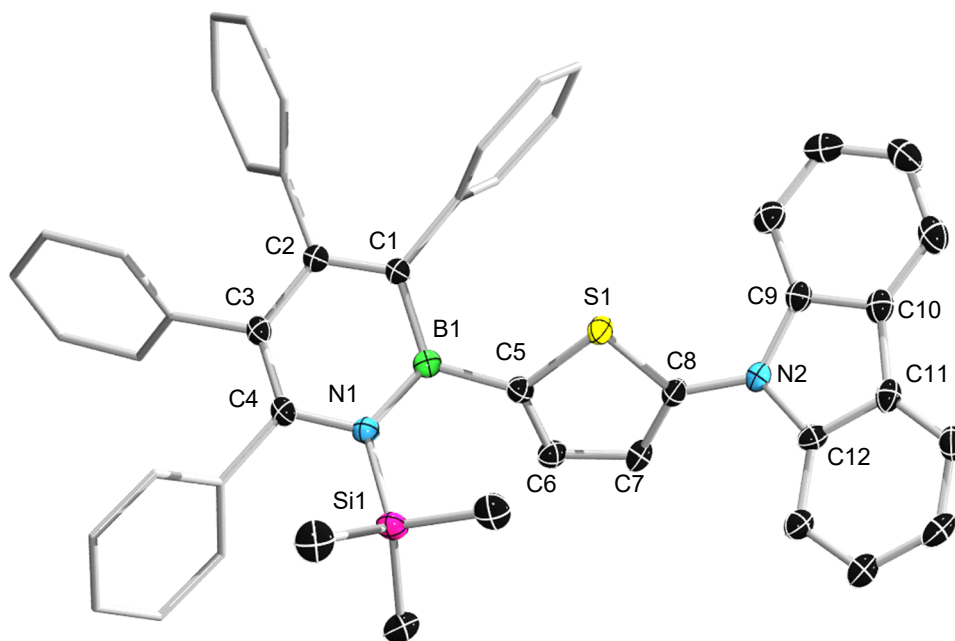


Abbildung 16: Molekülstruktur von **111** im Festkörper. Die thermischen Elipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–B1 1.453(3), B1–C1 1.522(3), C1–C2 1.369(3), C2–C3 1.447(2), C3–C4 1.375(3), C4–N1 1.397(2), N1–Si1 1.821(2), B1–C5 1.565(3), C5–S1 1.730(2), S1–C8 1.733(2), C5–C6 1.369(3), C6–C7 1.415(3), C7–C8 1.361(3), C8–N2 1.397(2), N2–C9 1.398(2), N2–C12 1.401(2), N1–B1–C1 118.4(2), B1–C1–C2 118.6(2), C1–C2–C3 120.0(2), C2–C3–C4 121.1(2), C3–C4–N1 122.8(2), C4–N1–B1 117.8(2), B1–N1–Si1 120.5(1), Si1–N1–C4 120.9(1), N1–B1–C5 120.2(2), C1–B1–C5 120.9(2), B1–C5–S1 123.7(2), B1–C5–C6 126.5(2), S1–C8–N2 120.9(2), C7–C8–N2 128.1(2), C8–N2–C9 126.4(2), C8–N2–C12 124.7(2), C9–N2–C12 108.2(2).

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die elektrochemischen Eigenschaften von **111** wurden durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht (Abbildung 17). Das Cyclovoltammogramm von **111** zeigt zwei irreversible Oxidationsprozesse, welche der Oxidation des 1,2-Azaborinins ($E_{pa} = +0.74$ V) sowie der Oxidation des Carbazols ($E_{pa} = +1.05$ V) zugeordnet werden können. Ersteres liegt im Vergleich zu den literaturbekannten Thienyl- (**64**; $E_{pa} = +0.79$ V), Phenyl- (**61**; $E_{pa} = +0.80$ V) bzw. Mesityl- (**63**; $E_{pa} = +0.77$ V) substituierten 1,2-Azaborininen leicht negativ verschoben vor.^[70]

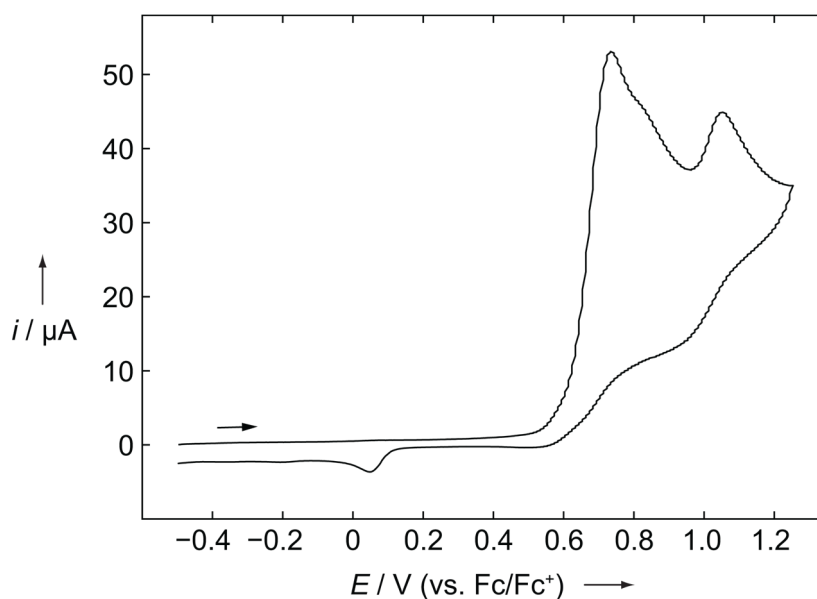


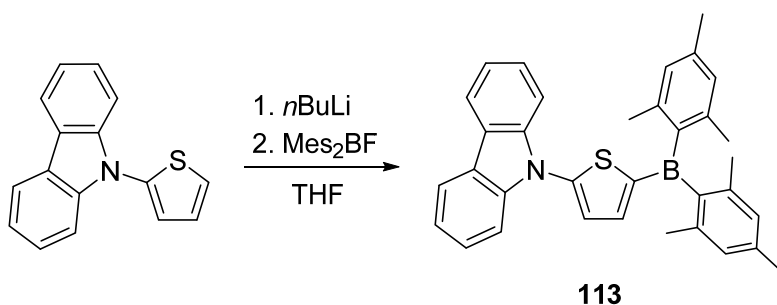
Abbildung 17: Cyclovoltammogramm von **111** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, gemessen mit 250 mV s^{-1} . Formale Potentiale: $E_{pa} = +0.74$ V und $+1.05$ V (relativ zu Fc/Fc^+).

2.4. Darstellung und Charakterisierung des Dimesitylboran-derivates **113**

Obwohl in der Literatur bereits ein *tert*-Butyl-substituiertes Derivat beschrieben wurde, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch das Dimesitylboran **113** mit einem unfunctionalisierten Thienylcarbazolliganden dargestellt.^[95] Hierdurch wird zum einen eine optimale Vergleichbarkeit mit den zuvor besprochenen Verbindungen gewährleistet und zum anderen können Vergleiche zu **84** sowie zum 1,3,2-Diazaborol **85** angestellt werden.

Darstellung des Carbazolthienyldimesitylborans **113**

Die Synthese gelang in Anlehnung an eine bekannte Literaturvorschrift, indem 9-(Thiophen-2-yl)carbazol zunächst bei niedrigen Temperaturen deprotoniert und anschließend mit Dimesitylfluorboran zum Produkt **113** umgesetzt wurde (Schema 64). Die Isolierung von **113** erfolgte an Luft durch Ausschütteln ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) und anschließender Säulenchromatographie.

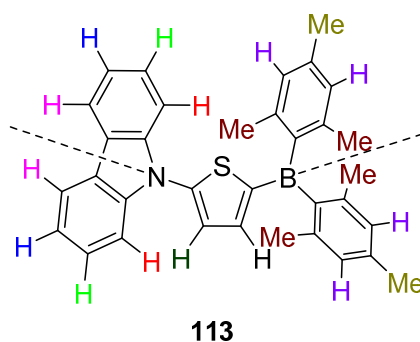


Schema 64: Synthese des Carbazolthienyldimesitylboran **113**.

Charakterisierung des Carbazolthienyldimesitylborans **113**

Die Verbindung zeigt analoge Symmetrieelemente wie das Carbazolthienylborol **103** (Schema 56) und aufgrund der deutlich geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen im aromatischen Bereich sehr definierte NMR-Spektren. Im ¹H-NMR-Spektrum ist die

Carbazolgruppe als vier Multipletts ($\delta = 7.91\text{--}7.89$, $7.63\text{--}7.62$, $7.26\text{--}7.23$, $7.19\text{--}7.16$ (je 2H)), die Thienylgruppe als zwei Dubletts ($\delta = 7.42$, 6.89 (je 2H)) und die Mesitylsubstituenten als drei Singulets ($\delta = 6.83$ (4H), $\delta = 2.32$ (12H), $\delta = 2.20$ (6H)) zu erkennen.



Schema 65: Identische Verschiebungsbereiche des Carbazolthienyldimesitylborans **113**.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **113** werden alle zu erwartenden Signale aufgefunden und können eindeutig den Bausteinen zugeordnet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von **113** wird ein breites Signal bei $\delta = 65.8$ detektiert, dessen chemische Verschiebung nahezu identisch mit dem *tert*-Butyl-substituierten Analogon **84** ($\delta = 64.9$) ist.^[101]

Langsames Abdampfen einer gesättigten Lösung von **113** in Toluol lieferte Einkristalle, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 18). Wie aus dem Torsionswinkel C1–N1–C5–S1 ($112.2(1)^\circ$) hervorgeht, sind die Carbazol- und Thienyleinheiten erneut gegeneinander verdreht. Im Gegensatz dazu nähert sich die Thienylgruppe einer coplanaren Anordnung zur BMe₂-Einheit an, was eine elektronische Wechselwirkung des Thienyl-Donors mit dem unbesetzten p-Orbital des Borzentrums andeutet (S1–C8–B1–C10 $165.7(1)^\circ$). Dies spiegelt sich auch in einer relativ kurzen B1–C8-Bindung ($1.552(2)$ Å) wider (vgl. B1–C9: $1.580(2)$ Å; B1–C10: $1.582(2)$ Å), wobei auch Packungseffekte durchaus eine Rolle spielen können. Obwohl die BMe₂-Gruppe aufgrund des dreifach koordinierten Boratoms deutlich Lewis-acider ist als die Azaborinineinheit in **111**, ist die N1–C5-Bindung ($1.409(2)$ Å) geringfügig länger als in **111** ($1.397(2)$ Å).

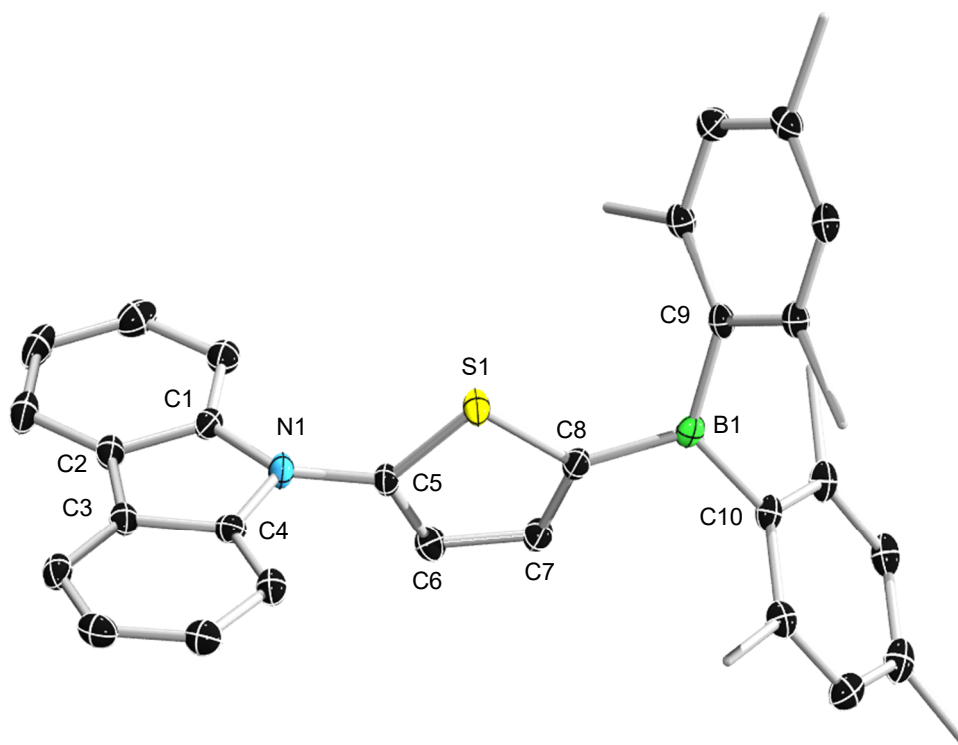


Abbildung 18: Molekülstruktur von **113** im Festkörper. Die thermischen Elipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–C1 1.397(2), N1–C4 1.398(2), N1–C5 1.409(2), C5–S1 1.7254(14), S1–C8 1.7325(14), C5–C6 1.365(2), C6–C7 1.4105(19), C7–C8 1.380(2), C8–B1 1.552(2), B1–C9 1.580(2), B1–C10 1.582(2); C1–N1–C4 108.7(1), C1–N1–C5 125.2(1), C4–N1–C5 124.5(1), N1–C5–S1 121.5(1), N1–C5–C6 126.5(1), S1–C8–B1 123.9(1), C7–C8–B1 126.5(1), C8–B1–C9 121.7(1), C8–B1–C10 114.1(1), C9–B1–C10 124.1(1).

Im Vergleich mit seinem literaturbekannten Analogon **84**, kann indes eine leichte Verkürzung der B1–C8- und N1–C5-Bindungen beobachtet werden, was vermutlich auf den Einfluss der *tert*-Butylgruppe und dem damit einhergehenden verstärkten Donoreffekt der Carbazolgruppe zurückzuführen ist (Tabelle 6). Die B-C-Bindungen zu den Mesitylgruppen sind bei beiden Verbindungen hingegen nahezu identisch.^[95]

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **84** und **113**.

	B1–C8	C5–N1	B1–C9	B1–C10
113	1.536(3)	1.394(3)	1.579(3)	1.583(4)
84	1.552(2)	1.409(2)	1.580(2)	1.582(2)

Photophysikalische Untersuchungen an **110** und **113**

Sowohl das Boroladdukt **110**, als auch **113** zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht (Anregungswellenlängen: **110**: 376.6 nm; **113**: 375.0 nm) ein lumineszierendes Verhalten, welches bei Borol **103** und 1,2-Azaborinin **111** hingegen nicht beobachtet wurde. Deshalb wurden für **110** und **113** photophysikalische Untersuchungen durchgeführt. In Tabelle 7 sind die Quantenausbeuten und Lebenszeiten beider Verbindungen in Hexanlösung aufgeführt. Für das Boroladdukt **110** wurde eine sehr niedrige Quantenausbeute registriert. Aufgrund der quartären Natur des Boratoms resultiert die Lumineszenz des Moleküls wahlweise aus dem Carbazolthienylsubstituenten oder dem π -Rückgrat des Borolrings. Dass weder für das Borol **103**, noch für das 1,2-Azaborinin **111** Lumineszenz beobachtet wurde, obwohl beide Verbindungen über ein deutlich längeres, durchgängig konjugiertes π -System verfügen, liegt für **111** vermutlich an einem Quenchvorgang. **103** hingegen absorbiert bereits im sichtbaren Wellenlängenbereich. Im Gegensatz dazu ist die Quantenausbeute bei **113**, welches ein π -konjugiertes Donor-Akzeptor-System darstellt, deutlich höher. Die Lebenszeiten der angeregten Zustände τ_1 und τ_2 sind hingegen bei **110** signifikant länger. So entfallen 83% des Emissionsvorgangs bei **113** auf eine Halbwertszeit von 0.09 ns und lediglich 17% auf eine mit 0.54 ns deutlich längeren zweiten Prozess. Beim Addukt **110** hingegen teilen sich zwei Prozesse zu annähernd gleichen Anteilen die deutlich längeren Lebenszeiten 0.82 ns (43%) und 1.33 ns (57%). Die zeitlichen Prozesse bei beiden Verbindungen liegen im Zeitrahmen von Fluoreszenzvorgängen^[103] (Abbildung 19).

Tabelle 7: Photophysikalische Parameter von **110** und **113** in Lösung (Hexan).

	110	113
Quantenausbeute	7%	20%
Lebenszeiten	$\tau_1 = 0.82 \text{ ns}$	$\tau_1 = 0.09 \text{ ns}$
	($B_1 = 0.43$)	($B_1 = 0.83$)
	$\tau_2 = 1.33 \text{ ns}$	$\tau_2 = 0.54 \text{ ns}$
	($B_2 = 0.57$)	($B_2 = 0.17$)

Beim bereits literaturbekannten Analogon **84** wurden noch signifikant höhere Quantenausbeuten als bei **113** detektiert. In einem Lösungsmittel vergleichbarer Polarität (Cyclohexan) wurde mit 43% die mehr als zweifache Quantenausbeute und in polaren Lösungsmitteln (THF: 41%; CH₂Cl₂ :32%) ebenfalls signifikant höhere Ergebnisse erzielt.^[95]

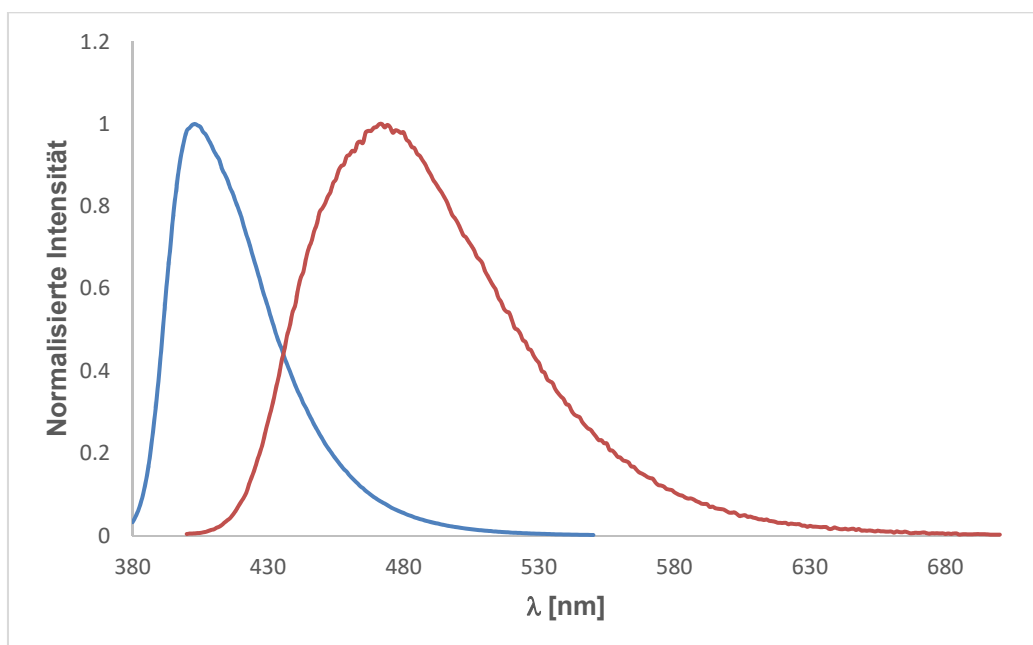


Abbildung 19: Fluoreszenzmessungen an **110** (blau) und **113** (rot).

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an **113** wurden sowohl in CH_2Cl_2 , als auch in THF durchgeführt, da nicht alle Oxidations- und Reduktionsprozesse in einem einzigen Medium detektiert werden konnten (Abbildung 20). Während das Cyclovoltammogramm von **113** in CH_2Cl_2 einen irreversiblen Oxidationsprozess ($E_{\text{pa}} = +0.97 \text{ V}$) der Carbazoleinheit anzeigt, kann in THF ein reversibler Reduktionsprozess der BMes_2 -Gruppe nachgewiesen werden ($E_{1/2} = -2.39 \text{ V}$). Im Vergleich zum Borol **103** findet die Reduktion der BMes_2 -Einheit bei einem deutlich negativerem Potential statt, die unterschiedlichen Akzeptorstärken der beiden Lewisäuren hervorhebt. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch in den Oxidationsprozessen. Die Oxidation der Carbazoleinheit findet im Falle von **113** bei einem Potential $E_{\text{pa}} = +0.97 \text{ V}$ statt, während **103** eine breite Oxidationswelle mit einem Maximum bei ca. $E_{\text{pa}} = +0.90 \text{ V}$ zeigt.

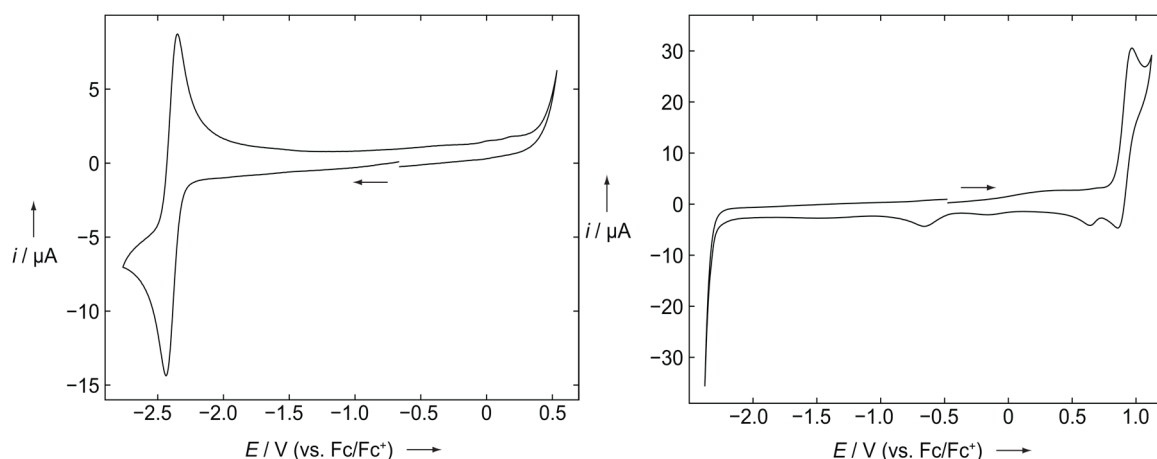


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von **113** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } [n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ gemessen mit 250 mVs^{-1} . Formales Potential: $E_{\text{pa}} = +0.97 \text{ V}$ (relativ zu Fc/Fc^+) (Rechts). Links: Cyclovoltammogramm von **113** in $\text{THF}/0.1 \text{ M } [n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ gemessen mit 250 mV s^{-1} . Formales Potential: $E_{1/2} = -2.39 \text{ V}$ (relativ zu Fc/Fc^+) (Links).

Beide Potentiale sind vergleichbar mit dem von 9-(Thiophen-2-yl)carbazol ($E_{\text{pa}} = +0.88 \text{ V}$), was die Vermutung nahelegt, dass auch bei **103** und **113** das HOMO hauptsächlich an der Carbazoleinheit lokalisiert ist.

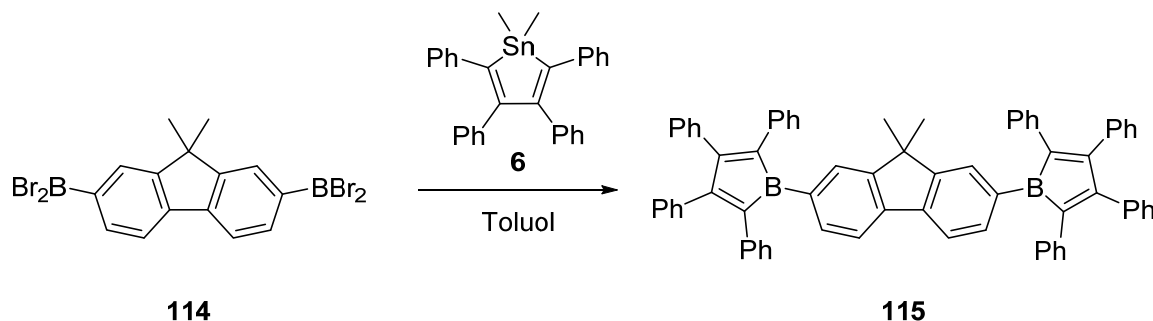
3. Funktionalisierte Fluoren- und Biphenylderivate

Das Ziel dieses Kapitels war die Synthese von Bisborolen mit den strukturell verwandten Fluoren- und Biphenylspacern als Brückenelemente sowie deren Vergleich. Insbesondere der Einfluss der Flexibilität der Brückenelemente (Fluoren: starr, Biphenyl: freie Rotation) war hierbei von Interesse. Nachfolgend wird nun die Synthese, Charakterisierung und der Vergleich der Bisborol- bzw. der entsprechenden 1,2-Azaborininsysteme diskutiert.

3.1. Fluoren- und Biphenyl-basierte Bisborole

Darstellung des Bis(borolyl)-9,9-dimethylfluorens **115**

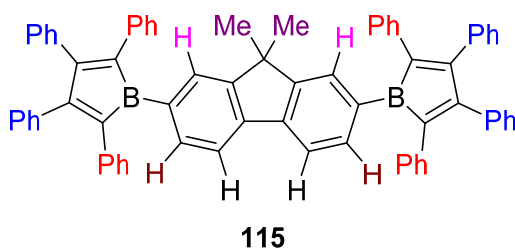
Die Synthese von **115** gelang durch Zinn-Bor-Austausch zwischen dem Bisboran **114** und zwei Äquivalenten Stannol **6** (Schema 66). Demnach konnte **115** durch Fällung und anschließendem Waschen mit Pentan isoliert werden.



Schema 66: Synthese von Bis(borolyl)-9,9-dimethylfluoren **115**.

Charakterisierung von **115**

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **115** sollte aufgrund eines hohen Grades an Symmetrie zwar relativ leicht sein, wurde jedoch durch viele Überlagerungen erschwert (Schema 67). Das ^1H -NMR-Spektrum von **115** zeigt für die CH-Einheiten der Fluorengruppe drei Multipletts ($\delta = 7.57\text{--}7.55$, $7.49\text{--}7.48$, $7.33\text{--}7.32$, (je 2H)) sowie ein Singulett bei $\delta = 1.04$ (6H) für die Methylgruppen.



Schema 67: Identische Verschiebungsbereiche von **115**.

Die Phenylprotonen des Borolückgrats werden aufgrund von Überlagerungen in Form von zwei Multipletts ($\delta = 7.13\text{--}6.96$ (28H), $6.90\text{--}6.87$ (12H)) beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **115** können auch alle zu erwartenden Signale eindeutig identifiziert werden. Das ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum weist ein Signal bei $\delta = 68.6$ auf, welches somit in einem ähnlichen Bereich liegt wie 1,3-Bis(boroly)benzol (**8**; $\delta = 68$) bzw. 1,4-Bis(boroly)benzol (**9**; $\delta = 71$).^[18]

Im UV/VIS-Spektrum wird ein breites Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 431$ nm detektiert, welches im Vergleich zu anderen Borolen ungewöhnlich stark hypsochrom verschoben ist. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Messung bei gesättigter Konzentration durchgeführt, wobei ein weiteres breites Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 568$ nm) zum Vorschein kam. Dieses Absorptionsmaximum liegt hierbei im typischen Bereich für Borole (Abbildung 21) und stellt den energieärmsten Übergang von **115** dar, welcher in diesem Fall jedoch nur eine geringe Intensität aufweist.

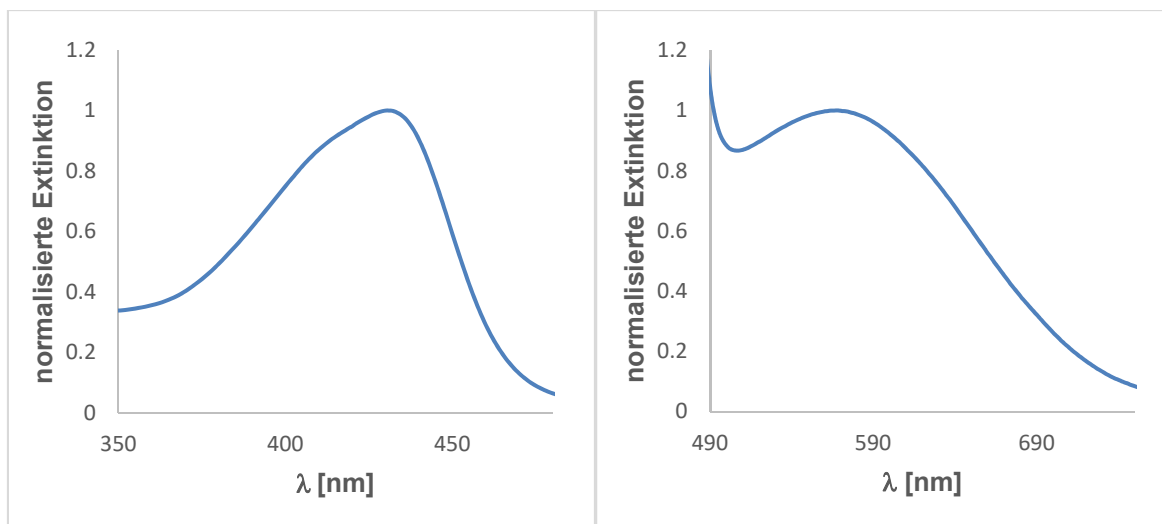
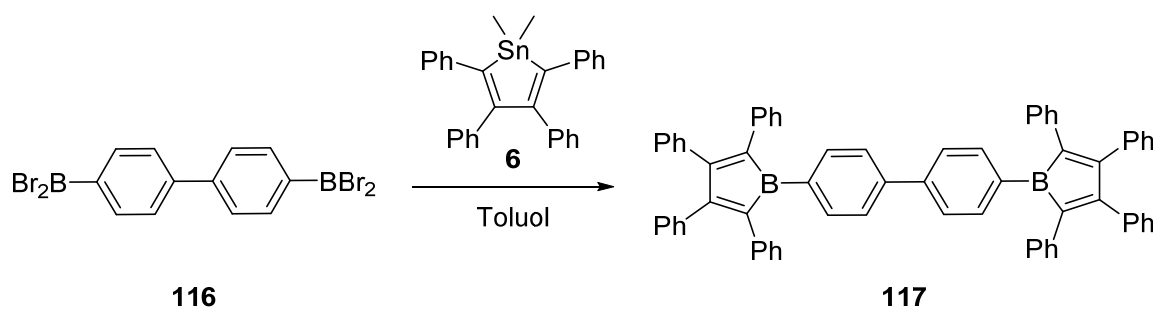


Abbildung 21: Absorptionsspektrum von 108 bei niedriger Konzentration (links) und gesättigter Konzentration (rechts).

Darstellung des Bis(borolyl)biphenyls 117

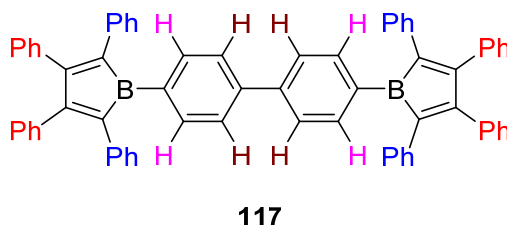
Die Darstellung von **117** erfolgte analog zum Bis(borolyl)-9,9-fluoren **115** durch Umsetzung des Bisborans (**116**) mit zwei Äquivalenten Stannol **6** (Schema 68). Die analysenreine Isolierung von **117** gelang durch Ausfällen mit Pentan und Umkristallisation.



Schema 68: Synthese des Bis(borolyl)biphenyls **117**.

Charakterisierung von 117

Auch in diesem Fall wurde die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **117** durch die vielen Überlagerungen erschwert, obwohl viele Symmetrieelemente vorhanden sind (Schema 69). Im ^1H -NMR-Spektrum wird die zentrale Biphenyleinheit in Form zweier Multipletts ($\delta = 7.51\text{--}7.49$, $7.13\text{--}7.11$ (je 2H)) beobachtet und die Phenylprotonen des Borolrückgrats bedingen drei Multipletts bei $\delta = 7.10\text{--}7.01$ (20H), $\delta = 6.96\text{--}6.93$ (8H) und $\delta = 6.90\text{--}6.86$, (12H) wobei keine genaue Zuordnung möglich ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **117** zeigt wiederum alle zu erwartenden Signale, wobei eine Zuordnung zu den verschiedenen Bausteinen möglich ist.



Schema 69: Identischer Verschiebungsbereiche von **117**.

Das ^{11}B -Festkörper-NMR-Signal von **117** ($\delta = 69.8$) zeigt eine vergleichbare chemische Verschiebung wie **8** ($\delta = 68$), **9** ($\delta = 71$) und das verwandte Bis(borolyl)fluoren **115** ($\delta = 68.6$). Im UV/VIS-Spektrum wird das typische, breite Absorptionsmaximum von Borolen bei $\lambda_{\text{max}} = 578$ nm detektiert (Abbildung 22).

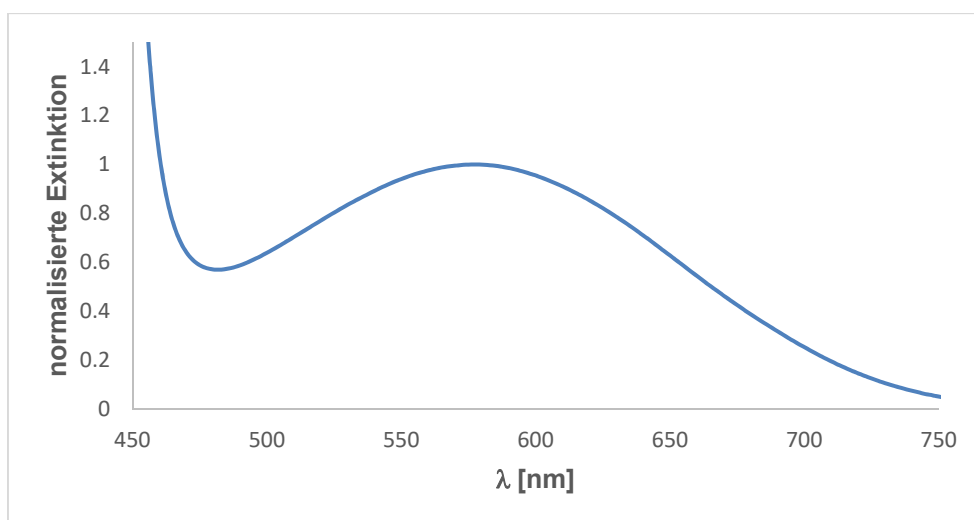


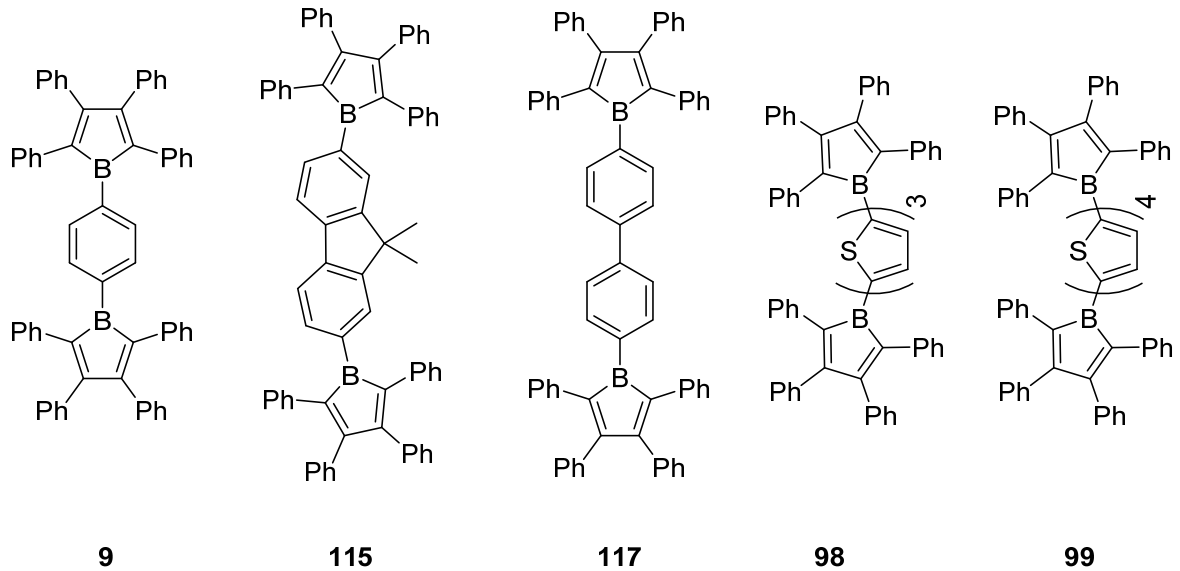
Abbildung 22: Absorptionsspektrum von **117**.

Vergleich der spektroskopischen Daten beider Bisborole

Im Folgenden sollen nun die UV/VIS-spektroskopischen Parameter der Borolsysteme **115** und **117** sowohl miteinander, als auch mit dem verwandten 1,4-Bis(boroly)benzol **9** sowie den sich in der Brücke deutlich unterscheidenden Bis(boroly)thiophenen **98** und **99** verglichen werden. (Schema 70; Tabelle 8). Hierbei fällt auf, dass der energieärmste Übergang sowohl bei den Bisborolen **9**, **115** und **117** (λ_{max} : 568 (**115**), 578 (**117**), 579 (**9**) nm), als auch bei den Bisborolen **98** und **99** (λ_{max} : 494 (**98**), 505 (**99**) nm) in einem jeweils engen Bereich aufgefunden wird. Demnach scheint die Lage dieses Absorptionsmaximums maßgeblich von der elektronischen Natur der Brückeneinheit abzuhängen, da diese für Phenyl-, Fluoren- und Biphenylgruppen auf der einen Seite und für (Oligo)thiophene auf der anderen Seite sehr ähnlich ist, während sich die elektronische Struktur zwischen diesen beiden Gruppen deutlich unterscheidet.^[18]

Tabelle 8: UV/VIS-spektroskopische Betrachtung der Bisborole **9**, **98**, **99**, **115** und **117**.

	9	115	117	98	99
λ_{\max} [nm]	579	568	578	494	505



Schema 70: Struktur verschiedener Bisborole.

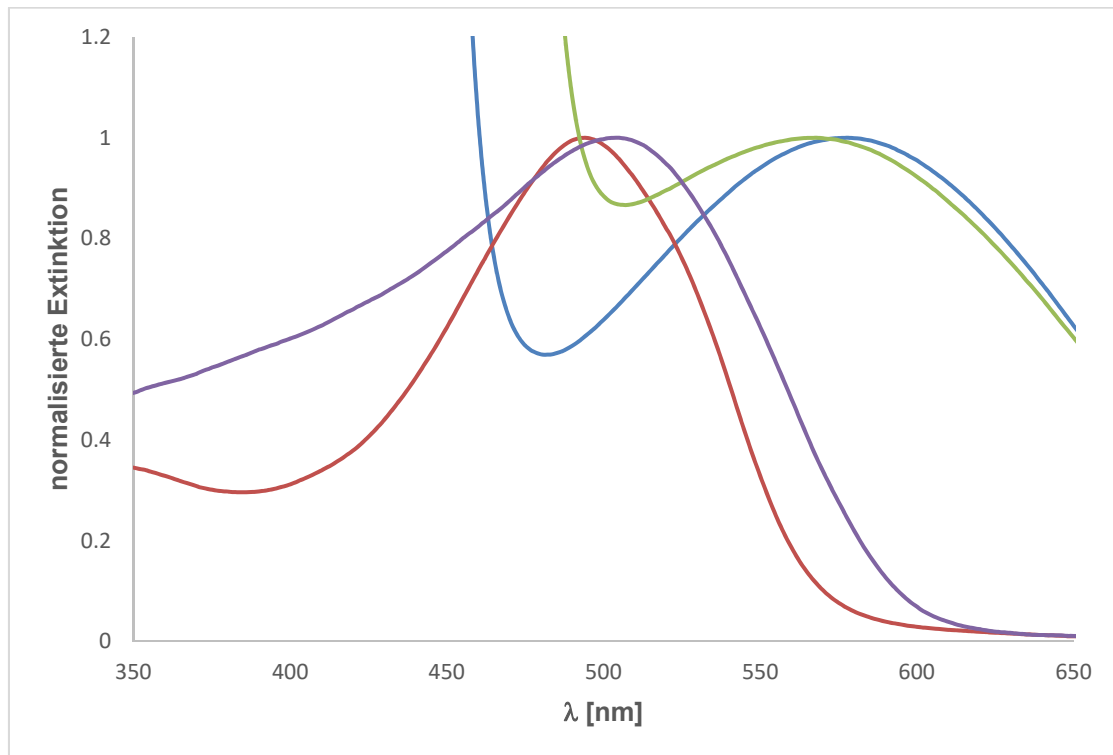


Abbildung 23: Spektroskopische Parameter der Bisborolsysteme **98** (rot), **99** (violett), **115** (grün) und **117** (blau) im Vergleich.

Aus Tabelle 8 geht zudem hervor, dass die nicht-heteroaromatisch substituierten Systeme **9**, **115** und **117** einen geringeren HOMO-LUMO-Abstand besitzen, als die Thienyl-substituierten Systeme **98** und **99**. Eine ähnliche Tendenz wurde bereits beim Vergleich verschiedener Monoborole beobachtet, und kann somit im Rahmen der Ergebnisse dieser Arbeit auch auf Bisborole übertragen werden.^[15]

Spektroskopische Daten verschiedener Bisborolsysteme im Vergleich

Mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen UV/VIS-spektroskopischen Daten ist abschließend ein Vergleich aller synthetisierten Bisborolverbindungen mit den bereits literaturbekannten Systemen möglich (Tabelle 9). Allgemein ist festzuhalten, dass heteroaromatisch verbrückte Bisborole bei höheren Absorptionsenergien und Bisborole mit aromatische Kohlenwasserstoffbrücken bei niedrigeren Absorptionsenergien den typischen energieärmsten Übergang zeigen. Der energiereichste Übergang wird demnach beim Bis(borolyl)thiophen **12** ($\lambda_{\max} = 395$ nm), der energieärmste beim 1,4-Bis(borolyl)benzol **9** ($\lambda_{\max} = 579$ nm) beobachtet, was einem Energieunterschied von $\delta\lambda_{\max} = 1.00$ eV entspricht. Diese Übergänge können als Anhaltspunkt für die Größe der HOMO-LUMO-Abstände dieser Systeme dienen. Demnach ergibt sich somit eine energetische Differenz von annähernd 47% über das gesamte Spektrum der Bisborole. Die Übergangsmetallkomplex-verbrückten Vertreter befinden sich aufgrund verschiedener Einflussfaktoren in unterschiedlichen Bereichen des energetischen Spektrums (**11**: $\lambda_{\max} = 2.79$ eV, **118**: $\lambda_{\max} = 2.27$ eV).^[21] Im Falle des Bis(borolyl)ferrocens **11** wurde die stark hypsochrome Verschiebung auf eine elektronendonierende Wechselwirkung der Borol-Borzentren mit den d-Orbitalen des zentralen Eisenatoms zurückgeführt. Anders verhält es sich beim Bis(borolyl)cymmantren **118**, dessen Carbonylliganden aufgrund ihrer Natur als π -Akzeptoren die Elektronendichte am Zentralmetallatom verringern und somit die Donoreigenschaften des Metallzentrums erheblich absenken.^{[19],[21]} Die energetisch ärmsten Absorptionsmaxima wurden bei **8**, **9**, **115** und **117** detektiert, welche alle über aromatische Kohlenwasserstoffbrücken verfügen. Auffällig hierbei ist, dass die energetische Lage des Maximums durch die Kommunikation der beiden Borolylgruppen über das konjugierte π -System beeinflusst wird. So weisen die Phenylen (**9**) bzw. Biphenyl-verbrückten Systeme (**117**) nahezu identische

Absorptionsmaxima ($\delta\lambda_{\max} = 1 \text{ nm}$) auf, da in beiden Fällen die Verknüpfungen relativ zueinander in *para*-Position erfolgt. Erfolgte die Verknüpfung jedoch im Vergleich zu **9** in *meta*-Stellung (**8**), wird eine etwas größere Differenz ($\delta\lambda_{\max} = 13 \text{ nm}$) aufgefunden. Die schwächere Konjugation zwischen den Borolylgruppen aufgrund der *meta*-Anordnung (**8**) bedingt somit eine größere Energielücke zwischen dem HOMO und LUMO des Moleküls, als die Verlängerung des Spacers um eine Phenyleinheit (**117**). Im Gegensatz dazu führt die Verlängerung der Brücke bei den heteroaromatisch-verbrückten (Oligo)thiophenen zu einer bathochromen Verschiebung.

Tabelle 9: Energieärmste Übergänge bekannter Bisborole.

	12	11	13	98	99	118	8	115	117	9
$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	395	444	456	494	505	545	565	568	578	579
$\lambda_{\max} [\text{eV}]$	3.14	2.79	2.72	2.51	2.46	2.27	2.19	2.18	2.15	2.14

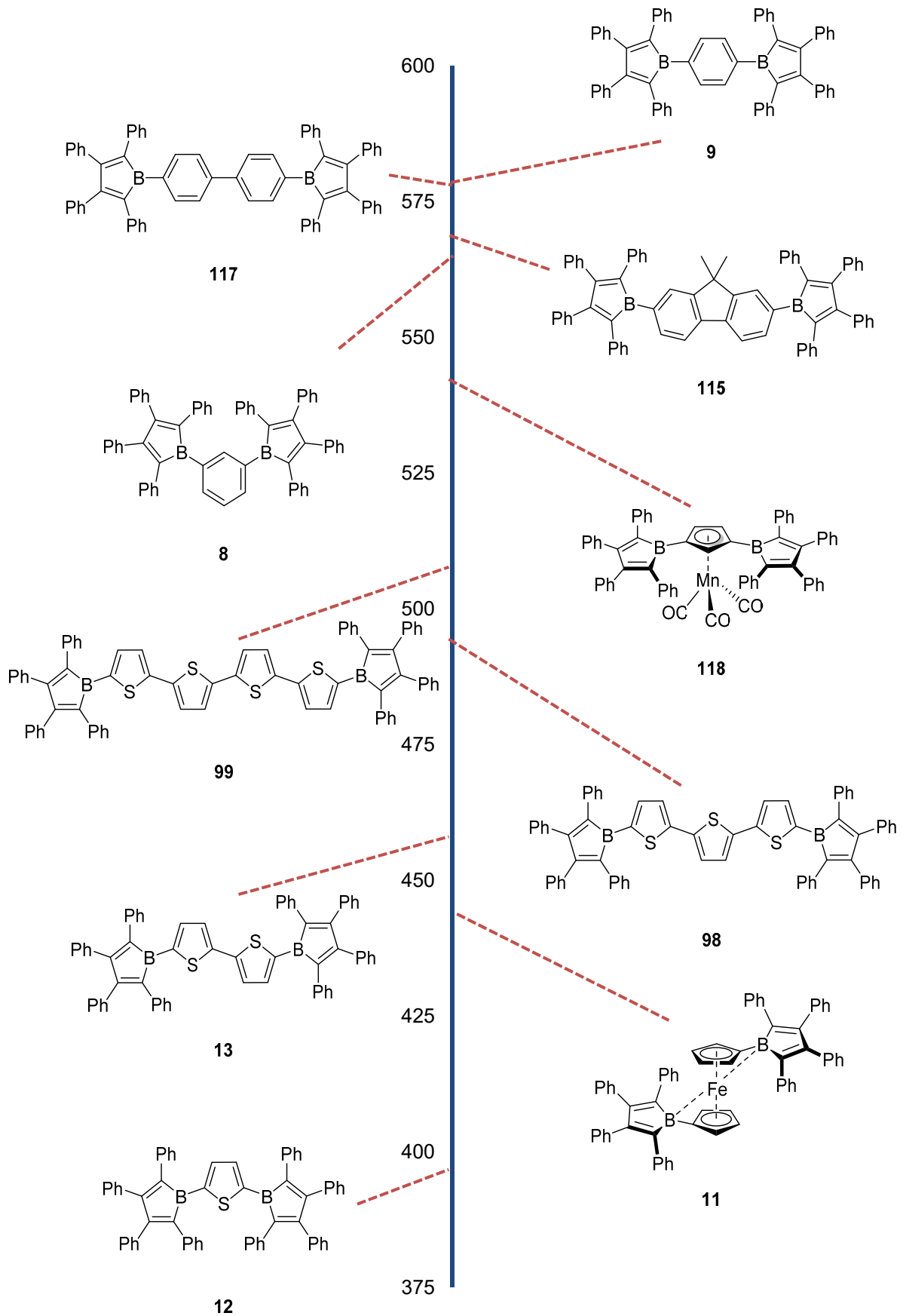
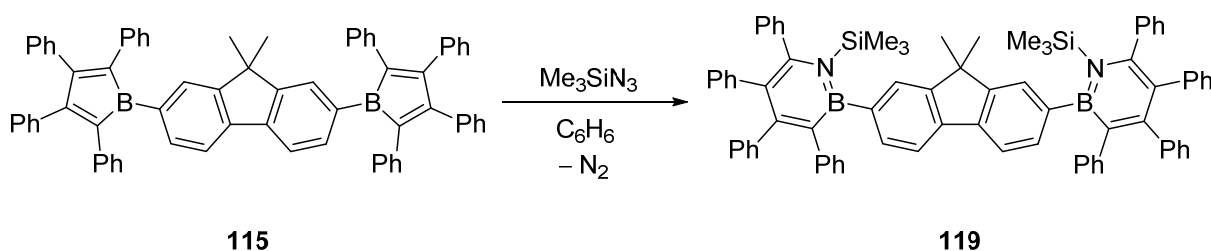


Abbildung 24: Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] verschiedener Bisborole im Vergleich.

3.2. Fluoren- und Biphenyl-basierte Bis-1,2-Azaborinine

Darstellung von Bis-(1,2-Azaborininyl)-9,9-dimethylfluoren **119**

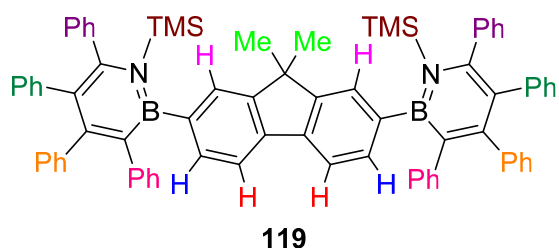
Die Synthese gelang analog zum Carbazolthienylderivat **111** durch Umsetzung des Bisborols **115** mit einem Überschuss Trimethylsilylazid in Benzol (Schema 71). Durch Ausfällen und Waschen mit Pentan konnte hiernach das Azaborinin **119** isoliert werden.



Schema 71: Darstellung von Bis-1,2-azaborinyl-9,9-dimethylfluorens **119**.

Charakterisierung von Bis-(1,2-azaborininyl)-9,9-dimethylfluoren **119**

Aufgrund der durch die Insertion des Me_3SiN -Fragments wird die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **119** durch Überlagerungen wieder erschwert (Schema 72). Im ^1H -NMR-Spektrum von **119** wird die Fluoreneinheit demnach in Form zweier Multipletts ($\delta = 7.68\text{--}7.62$ (4H), $7.55\text{--}7.54$ (2H)) und eines Singulett ($\delta = 1.35$ (6H)) identifiziert. Die Phenylgruppen des Borolrückgrats liefern zusätzlich sechs Multipletts ($\delta = 7.46\text{--}7.44$ (4H), $7.15\text{--}7.13$ (4H), $6.73\text{--}6.68$ (4H), $6.90\text{--}6.85$ (6H), $7.08\text{--}7.04$ (8H), $6.82\text{--}6.76$ (8H)) und die Trimethylsilylgruppen ein Singulett bei $\delta = 0.01$ (18H).



Schema 72: Identische Verschiebungsbereiche für Verbindung **119**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **119** zeigt alle CH-Signale der Fluoren- ($\delta = 134.0, 129.7, 119.0$) und Phenylgruppen ($\delta = 133.0, 132.9, 131.0, 130.5, 127.9, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 125.8, 125.6, 124.9$), alle CH_3 -Signale der Methyl- ($\delta = 27.4$) und Trimethylsilylgruppen ($\delta = 6.3$), sowie alle zwölf Signale für die quartären Kohlenstoffatome ($\delta = 155.5, 152.5, 149.4, 144.0, 143.6, 141.9, 141.2, 141.0, 139.4, 128.6, 128.5, 46.7$).

Durch langsames Abdampfen einer Toluol-Pentan-Lösung wurden Einkristalle von **119** erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur im Festkörper bestätigt die Bildung eines verbrückten Bis(azaborinins), wobei beide Heteroaromaten nahezu planar ($\Sigma = 719.3^\circ, 719.0^\circ$) und gegenüber dem Fluorenspace verdreht vorliegen (N1–B1–C5–C6 $118.2(3)$, N2–B2–C16–C17 $-131.3(3)$). Sowohl die beiden Bor- ($\Sigma_{\text{B}} = 359.9^\circ, 360.0^\circ$) als auch Stickstoffatome ($\Sigma_{\text{N}} = 359.08^\circ, 358.41^\circ$) zeigen eine trigonal-planare Geometrie.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen von **112** und **119** [Å]. Werte für die zweite Azaborinaneinheit in Klammern.

	112	119
B1–C1	1.522(3)	1.521(4) (1.523(4))
B1–C5	1.565(3)	1.580(4) (1.568(4))
B1–N1	1.453(3)	1.456(4) (1.455(4))
N1–Si1	1.821(2)	1.826(2) (1.830(2))
C1–C2	1.369(3)	1.379(5) (1.377(4))

C2–C3	1.447(2)	1.444(4) (1.441(4))
C3–C4	1.375(3)	1.375(4) (1.376(4))
C4–N1	1.397(2)	1.403(3) (1.410(3))

Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, ähneln sich die metrischen Parameter der Azaborinineinheiten von **119** denen im Carbazolthienylderivat **112** gefundenen Werten, was auf vergleichbare elektronische Einflüsse der beiden Spacer hindeutet.

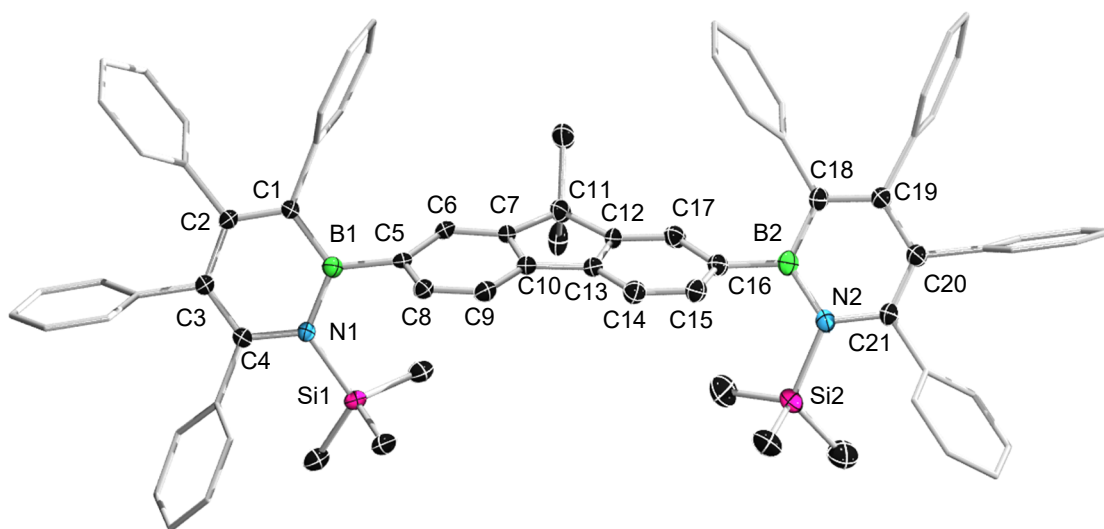
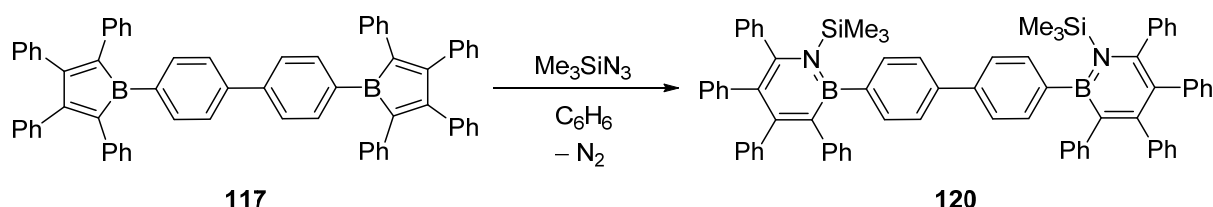


Abbildung 25: Molekülstruktur von **119** im Festkörper. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: B1–C1 1.521(4), C1–C2 1.379(5), C2–C3 1.444(4), C3–C4 1.375(4), C4–N1 1.403(3), N1–B1 1.456(4), N1–Si1 1.826(2), B1–C5 1.580(4), C5–C6 1.405(4), C5–C8 1.400(4), C6–C7(3), 1.383(4) C8–C9 1.392(4), C7–C10 1.395(4), C9–C10 1.384(4), C10–C13 1.365(5), C16–C17 1.413(4), C16–C15 1.394(4), B2–C16 1.568(4), B2–C18 1.523(4), C18–C19 1.377(4), C19–C20 1.441(4), C20–C21 1.376(4), C21–N2 1.410(3), N2–B2 1.455(4), N2–Si2 1.830(2); C1–B1–N1 117.9(2), B1–C1–C2 119.4(2), C1–C2–C3 119.7(2), C2–C3–C4 121.4(2), C3–C4–N1, 122.6(2), B1–N1–C4 118.3(2), C1–B1–C5 122.7(2), N1–B1–C5 119.3(2), Si1–N1–B1 119.7(2), Si1–N1–C4 121.0(2), C16–B2–N2 121.5(2), C16–B2–C18 120.2(2) N2–B2–C18 118.2(2), B2–C18–C19 118.1(2), C18–C19–C20 120.9(2), C19–C20–C21 121.4(2), C20–C21–N2 121.5(2) B2–N2–C21 118.9(2), Si2–N2–B2 119.7(2), Si2–N2–C21 119.9(2).

Darstellung von Bis-(1,2-Azaborininyl)biphenyl **120**

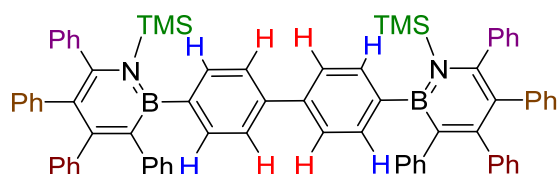
Die Synthese von **120** erfolgte analog zu **119** durch Umsetzung des Bisborols (**117**) mit einem Überschuss Trimethylsilylazid und durch Ausfällen und Waschen mit Pentan (Schema 73).



Schema 73: Darstellung von Bis-(1,2-azaborininyl)biphenyl **120**.

Charakterisierung des Bis-(1,2-Azaborininyl)biphenyl **120**

Wie bei **119** wird auch bei **120** durch Insertion des Me_3SiN -Fragments die Symmetrie im Vergleich zu **116** erniedrigt, was wiederum zu vielen Überlagerungen in den NMR-Spektren von **120** führt (Schema 74). So wird die zentrale Biphenyleinheit im ^1H -NMR-Spektrum von **120** als zwei Multipletts ($\delta = 7.61\text{--}7.60, 7.49\text{--}7.47$; (je 4H)) detektiert. Die Phenylgruppen des Borolrückgrats bedingen insgesamt sechs Multipletts ($\delta = 7.41\text{--}7.40$ (4H), $7.16\text{--}7.15$ (4H), $6.71\text{--}6.62$ (4H), $6.95\text{--}6.86$ (10H), $6.82\text{--}6.76$ (10H), $7.06\text{--}7.02$ (8H)).



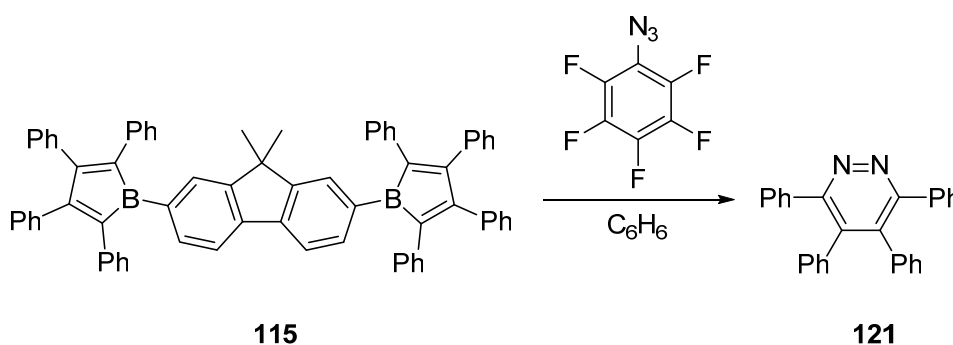
Schema 74: Identische Verschiebungen für Verbindung **120**.

Die CH_3 -Protonen der Trimethylsilylgruppen werden als Singulett bei $\delta = 0.04$ (18H) aufgefunden. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **120** zeigt alle zu erwartenden Signale für die C-, CH- und CH_3 -Kohlenstoffatome.

Im ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektrum von **120** wird ein Signal bei $\delta = 42.5$ ppm detektiert, wobei die chemische Verschiebung nahezu identisch mit dem vergleichbaren 1,3-Bis(azaborinanyl)benzol **68** ($\delta = 40.4$ ppm) ist.^[69]

3.3. Alternativer Reaktionspfad im Verlauf der Umsetzung von **115** mit Pentafluorphenylazid

Im Rahmen der Synthese von Bis(1,2-Azaborininen) ausgehend von Bis(borolyl)fluoren **115** wurde als Azid neben Me_3SiN_3 auch das elektronenarme $\text{C}_6\text{F}_5\text{-N}_3$ eingesetzt (Schema 75). Dabei wurde jedoch kein selektiver Reaktionsverlauf beobachtet und im Verlauf der Aufarbeitungsversuche konnten keine definierten borhaltigen Produkte isoliert werden. Lediglich in einem Fall konnten durch Kristallisation Einkristalle erhalten werden, welche durch eine Röntgenstrukturanalyse als Tetraphenylpyridazin **121** identifiziert werden konnten (Abbildung 26). Dieser Befund legt nahe, dass neben der Azaborininbildung bei Umsetzung mit Aziden je nach deren elektronischer Natur auch ein alternativer Reaktionspfad möglich ist.



Schema 75: Umsetzung von Bis(borolyl)fluoren **115** mit Pentafluorphenylazid.

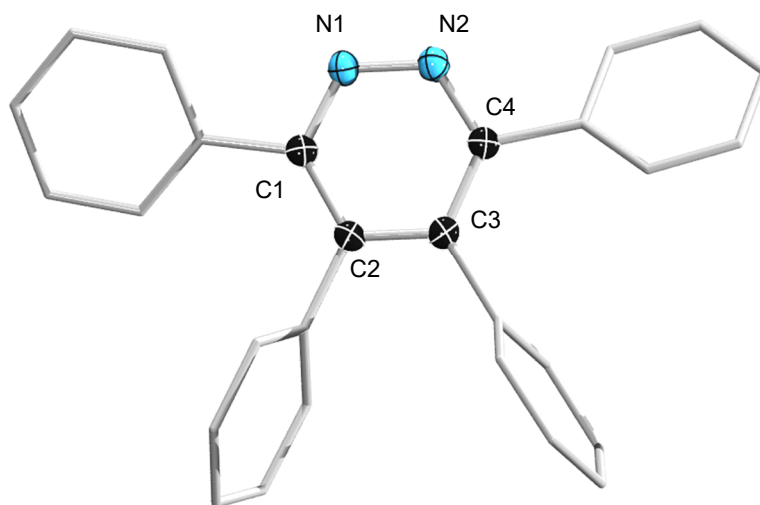
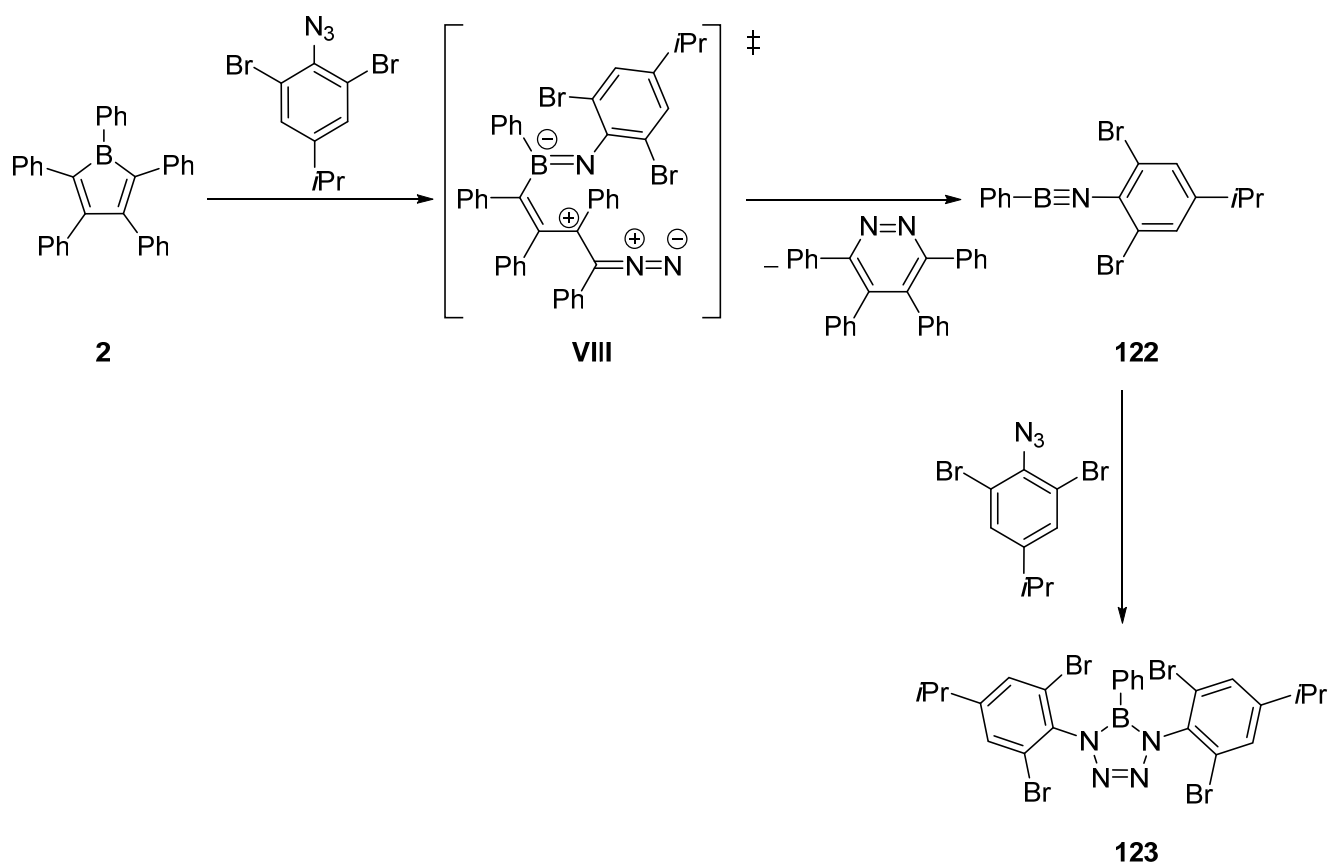


Abbildung 26: Molekülstruktur von **121** im Festkörper. Die thermischen Elipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle, sowie die Ellipsoide der Methyl- und Phenylsubstituenten nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: N1–N2 1.328(2), N1–C1 1.341(2), C1–C2 1.410(2), C2–C3 1.396(3), C3–C4 1.410(2), C4–N2 1.328(2); C1–N1–N2 120.7(1), N1–C1–C2 121.7(1), C1–C2–C3 117.5(1).

Ein identischer Reaktionsverlauf wurde bereits von *Braunschweig et. al.* bei der Umsetzung von Pentaphenylborol **2** mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-isopropylbenzol postuliert (Schema 76). Das erhaltene Tetraazaborol **123** wurde zuvor auch als typisches Reaktionsprodukt einer [3+2] Cycloaddition von Iminoboranen mit Aziden beschrieben, wobei in diesem Fall auch ein intermediär gebildetes Iminoboran **122** denkbar wäre. Durch Reaktion von **2** mit dem Azid konnte hierbei zunächst die Zwischenstufe **VIII** gebildet werden, welche unter Abspaltung des auch im Rahmen dieser Arbeit detektierten Diazins **121** in das Iminoboran **122** übergeht, welches anschließend mit einem weiteren Äquivalent Azid zum beobachteten Endprodukt **123** weiterreagiert. Somit erscheint die Bildung eines Bis(tetraazaborols) bei Umsetzung von **115** mit $C_6F_5-N_3$ durchaus plausibel, wobei es bislang noch nicht gelungen ist, ein derartiges Produkt bzw. eine entsprechende Zwischenstufe nachzuweisen.^[104]



Schema 76: Reaktionspfad zum Tetraazaborol **123**.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Portfolio an literaturbekannten, freien Bisborolen beträchtlich erweitert werden. Die Reihe der Oligothiophen-verbrückten Borole konnte um die Vertreter der Ter- (**98**) bzw. Quaterthiophene (**99**) erweitert werden. Weiterhin wurden Lewisbasenaddukte mit IMes (**100**), CAAC (**101**) und DMAP (**102**) dargestellt und zur röntgenspektrographischen Charakterisierung herangezogen (Abbildung 27).

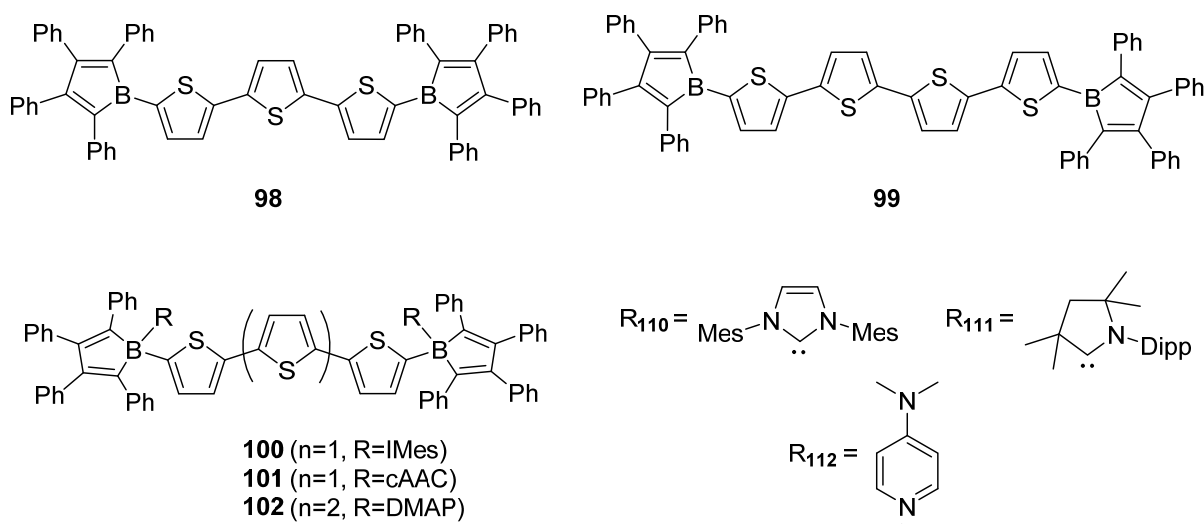


Abbildung 27: Oligothiophen-basierte Bisborole **98** und **99** und Lewisbasenaddukte **100**, **101** und **102**.

Durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit den bereits literaturbekannten Vertretern **12** und **13** wurde eine schrittweise Entwicklung der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Anzahl der Thienyleinheiten detektiert. Daraus konnte sowohl auf eine Verkleinerung der HOMO-LUMO-Abstände mit zunehmender Kettenlänge, als auch die Entwicklung zu einem Grenzwert bei einer hypothetisch unendlichen Kettenlänge geschlossen werden, welcher sich bei ca. ca. 2,40 eV befindet (Abbildung 28).

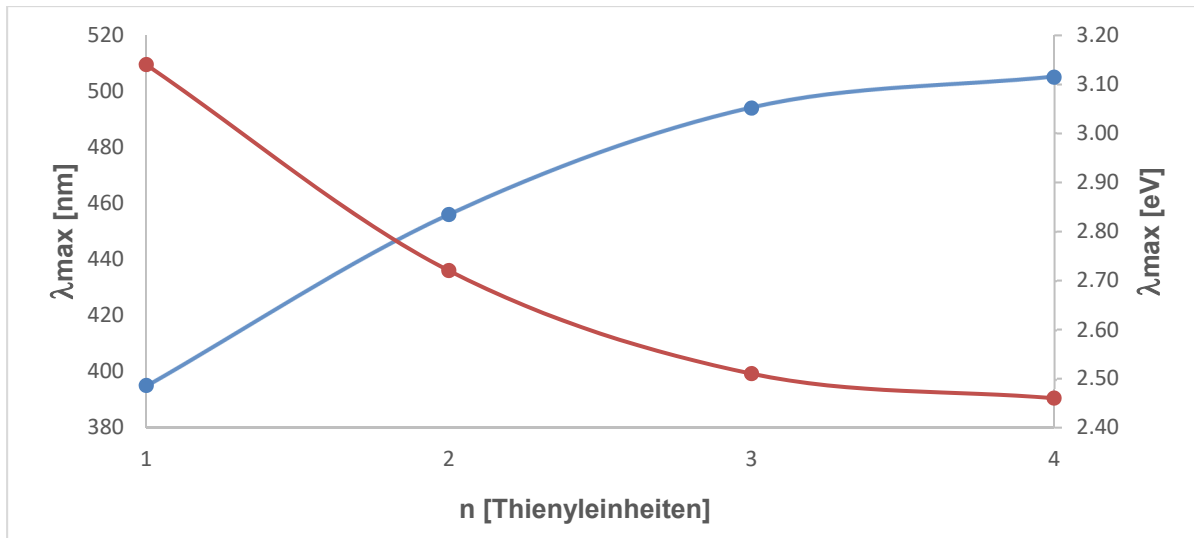


Abbildung 28: Entwicklung der Absorptionsmaxima der Bisborole **12**, **13**, **98** und **99** in Abhängigkeit der Anzahl an Thienyleinheiten (n). Blau: Auftragung in [nm]. Rot: Auftragung in [eV].

Weiterhin wurden 9,9-Dimethylfluoren und Biphenyl erfolgreich zu den Bisborolen **115** und **117** umgesetzt. Beide Systeme sind aufgrund ihrer strukturellen Gemeinsamkeiten sowie ihrer Vergleichbarkeit mit den literaturbekannten Bis(borolyl)benzolverbindungen **8** und **9** von besonderem Interesse. Zudem konnte ein Vergleich der spektroskopischen Daten aller literaturbekannten und im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Bisborole bewerkstelligt werden (Abbildung 29).

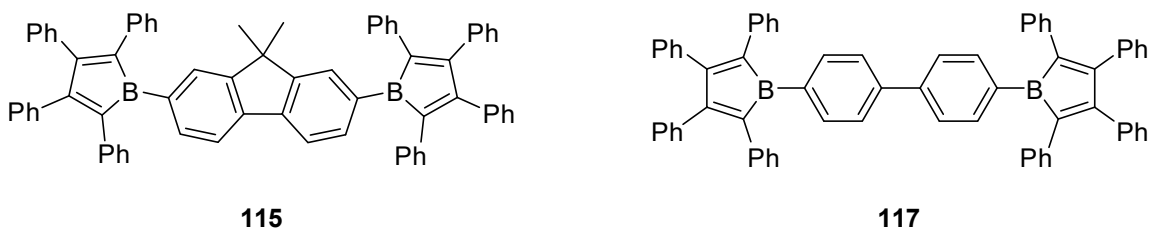


Abbildung 29: 9,9-Dimethylfluoren- und Biphenyl-verbrückte Bisborole **115** und **117**.

Es wurde somit gezeigt, dass heteroaromatisch-verbrückte Bisborole eine größere energetische HOMO-LUMO-Lücke aufzeigen, als aromatisch-verbrückte Systeme.

Zudem spielt die Position der Borolylgruppen und der damit verbundene Grad an π -Interaktionen eine wichtige Rolle. Die beiden im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Systeme **115** und **117** reihen sich energetisch zwischen dem 1,3- (**8**) bzw. 1,4-(**9**) Bis(borolyl)benzol ein. Insbesondere der Vergleich zwischen **9** und **117** offenbart keine signifikante Energiedifferenz zwischen einer Phenyl- und einer Biphenylbrücke, was ein Indiz dafür darstellt, dass die Erweiterung des Spacers um eine zweite Phenyleinheit bei analoger 1,4-Verknüpfung nahezu keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Systems hat (Tabelle 11, Abbildung 30).

Tabelle 11: UV/VIS-spektroskopischer Vergleich verschiedener Bisborole.

	12	11	13	98	99	118	8	115	117	9
λ_{\max} [nm]	395	444	456	494	505	545	565	568	578	579
λ_{\max} [eV]	3.14	2.79	2.72	2.51	2.46	2.27	2.19	2.18	2.15	2.14

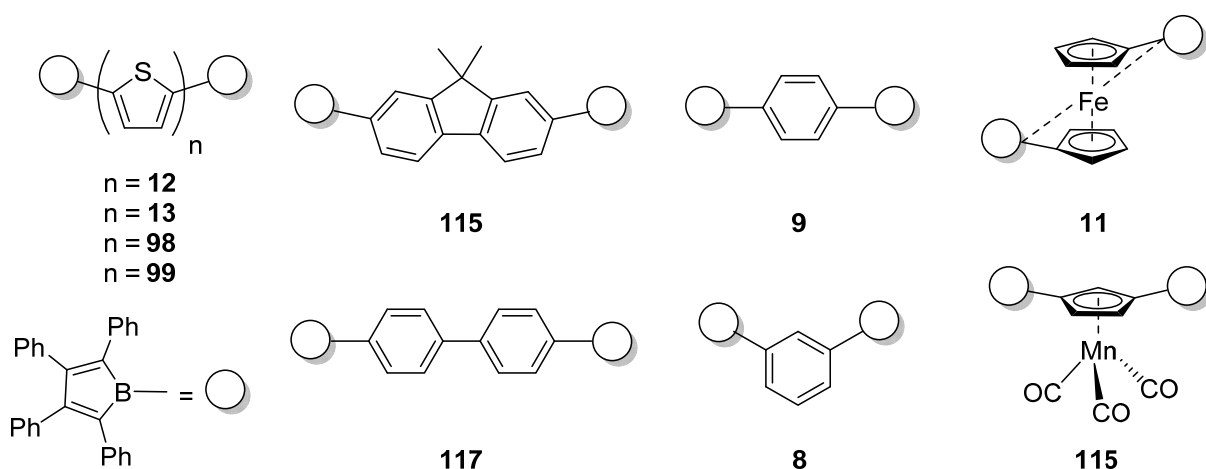


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Bisborole.

Auch die Überführung von Bisborolen in die entsprechenden 1,2-Azaborinine wurde mit den Systemen **115** und **117** bewerkstelligt. Unter Verwendung Trimethylsilylazid wurden dabei die Verbindungen **119** und **120** erhalten (Abbildung 31).

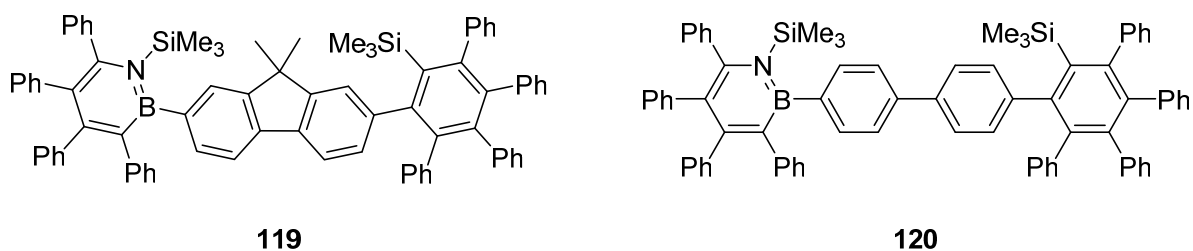


Abbildung 31: 9,9-Dimethylfluoren- und Biphenyl-verbrückte 1,2-Azaborinine **119** und **120**.

Neben der Darstellung und Untersuchung neuer Bisborole wurde 9-(Thiophen-2-yl)carbazol erfolgreich für den Aufbau borhaltiger Donor-Akzeptor-Systeme eingesetzt. Es konnten im Zuge dessen das Borol **103** und dessen IMes-Addukt **110**, das 1,2-Azaborinin **111** sowie das Dimesitylboryl-substituierte Derivat **113** dargestellt und auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden. Dabei stand insbesondere die elektrochemische Quantifizierung der Elektronenakzeptorstärke von **103** im Vergleich zu **113** im Fokus. Es wurde ein signifikanter Unterschied von **103** ($E_{pc} = -1.60$ V, CH_2Cl_2) im Vergleich zu **113** ($E_{1/2} = -2.39$ V, THF) detektiert, woraus eine deutlich höhere Akzeptorstärke des Borols abgeleitet werden kann.

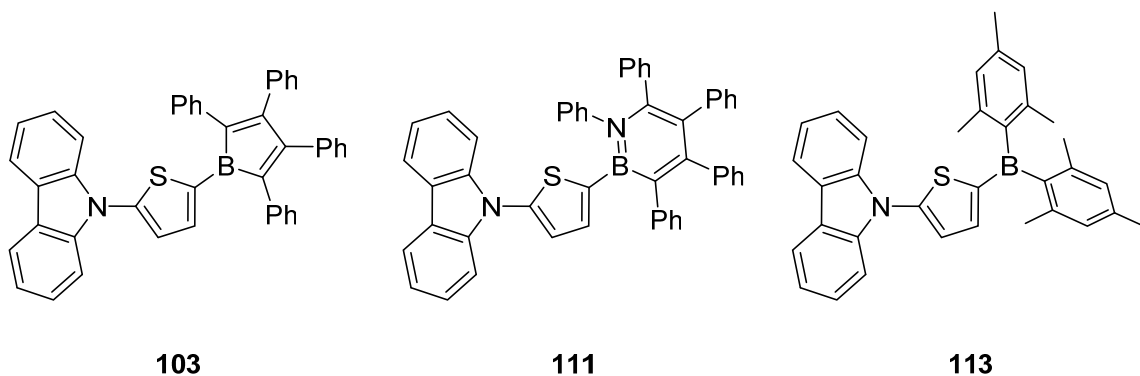


Abbildung 32: 9-(Thiophen-2-yl)carbazol-substituierte Verbindungen **103**, **111** und **113**.

Zusätzlich wurden spektroskopische und photophysikalische Untersuchungen in Abhängigkeit der jeweiligen Verbindung durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle liefert einen Überblick über die jeweiligen Absorptions- und Emissionsmaxima, Quantenausbeuten und Lebenszeiten der Verbindungen. Durch den Vergleich des energetisch niedrigsten Absorptionsmaximas von **103** mit bereits bekannten

thienylsubstituierten Borolen konnte ein signifikanter Donoreinfluss der Carbazoleinheit bestätigt werden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Spektroskopische Daten der Carbazolthienylderivate im Vergleich.

Verbindung	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ	τ [ns]
103	291 337 447	–	–	–
110	–	472	0.07	$\tau_1 = 0.82$ ns ($B_1 = 0.43$) $\tau_2 = 1.33$ ns ($B_2 = 0.57$)
113	–	403	0.20	$\tau_1 = 0.09$ ns ($B_1 = 0.83$) $\tau_2 = 0.54$ ns ($B_2 = 0.17$)

IV. Summary

Within the scope of this thesis, a library of novel, free bisborole compounds was prepared, characterized and their spectroscopic properties examined. Oligothiophen-bridged bisboroles could be extended to ter- (**98**) and quaterthiophenes (**99**). Furthermore, Lewis base adducts with IMes (**100**), cAAC (**101**) and DMAP (**102**) were synthesized and characterized by X-ray crystallography (figure 1).

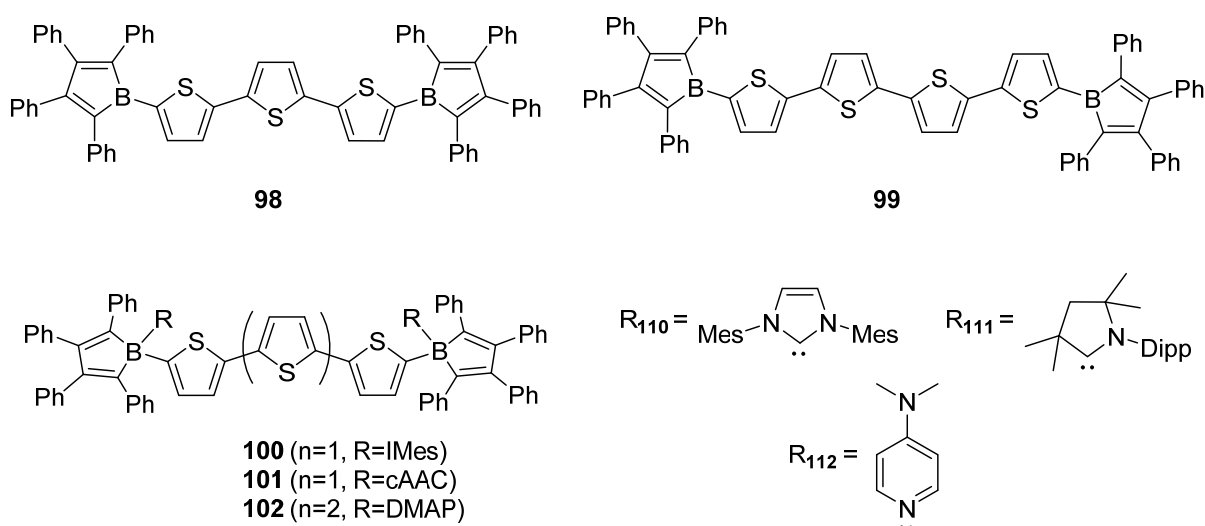


Figure 1: Oligothiophene-based bisboroles **98** and **99** and Lewis base adducts **100**, **101** and **102**.

By comparing the spectroscopic data with the known compounds **12** and **13**, a successive increase in the absorption maxima with the number of thiophene units could be observed/identified. Extension of the chain length leads to an increasingly smaller HOMO-LUMO gap and a limiting value of 2.40 eV considering a hypothetically infinitely long thiophene spacer (figure 2).

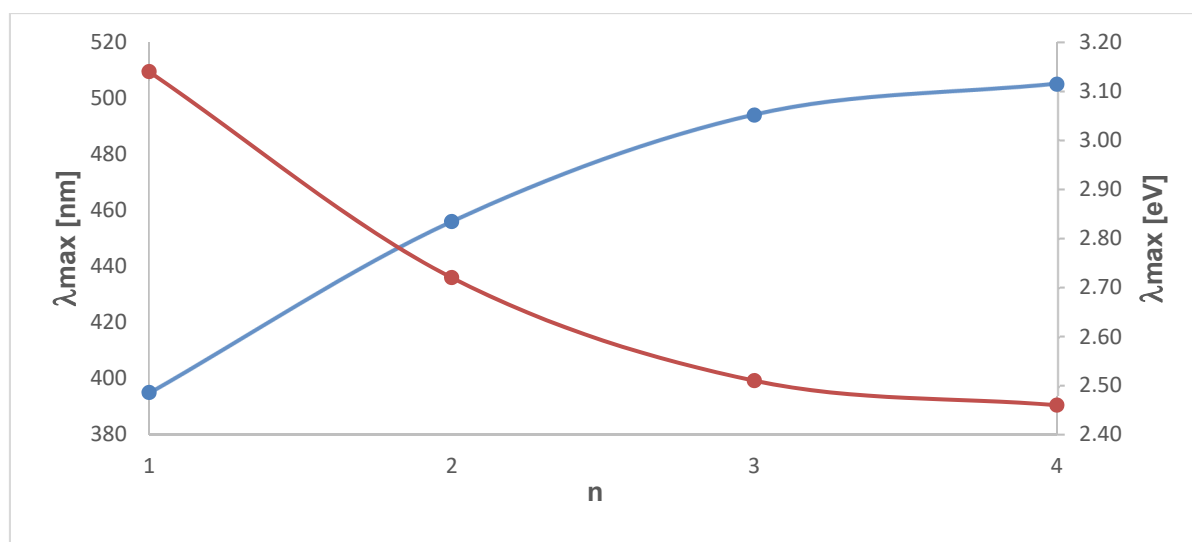


Figure 2: Dependence of the absorption maxima **12**, **13**, **98** and **99** on the number of thiophene units (n). Blue: plot in [nm]. Red: plot in [eV].

Furthermore, 9,9-dimethylfluorene and biphenyl were successfully converted into the bisboroles **115** and **117**. Both systems are of special interest due to their structural similarities and comparability to the literature-known compounds **8** and **9**. Additionally, a spectroscopic comparison between all new and literature-known bisboroles could be achieved during this work (figure 3).

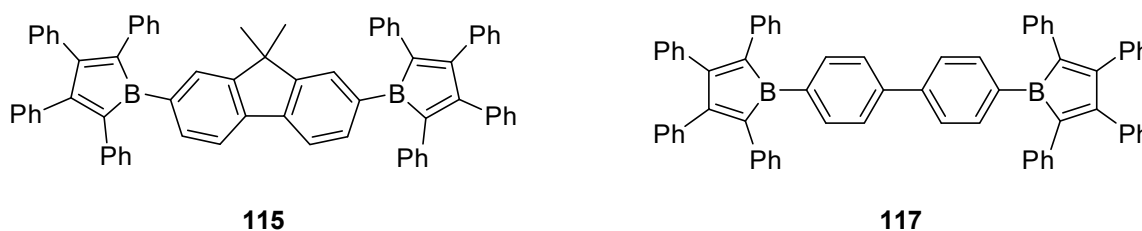


Figure 3: 9,9-dimethylfluorene- and biphenyl-bridged bisboroles **115** and **117**.

It was shown that heteroaryl-bridged bisboroles offer a larger HOMO-LUMO gap than aryl-bridged systems. Furthermore, the position of the borole groups and the degree of π -conjugation play an important role. Both systems **115** and **117** are found to be energetically between 1,3- (**8**) and 1,4- (**9**) bis(borole)benzene. The comparison between **9** and **117** shows almost no difference in energy between a phenyl- and

biphenyl-bridged system, indicating that expanding the system with another phenyl unit with the same 1,4-linkage has virtually no influence on the electronic properties (table 1, figure 4).

Table 1: UV/VIS-spectroscopic properties of bisboroles in comparison.

	12	11	13	98	99	118	8	115	117	9
λ_{\max} [nm]	395	444	456	494	505	545	565	568	578	579
λ_{\max} [eV]	3.14	2.79	2.72	2.51	2.46	2.27	2.19	2.18	2.15	2.14

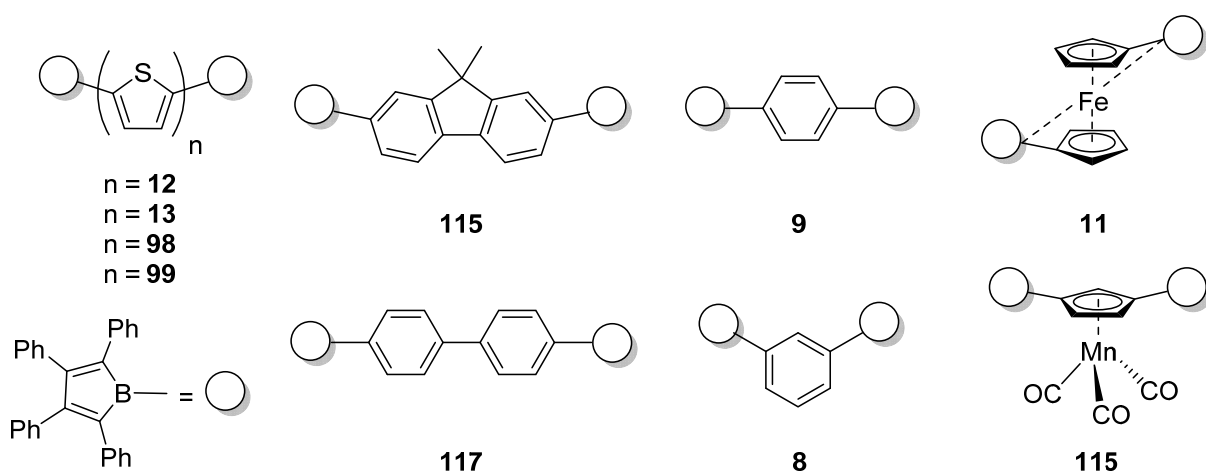


Figure 4: Schematic representation of various bisboroles.

Additionally, the conversion of **115** and **117** into the corresponding 1,2-azaborinines **119** and **120** was achieved by reaction with trimethylsilyl azide (figure 5).

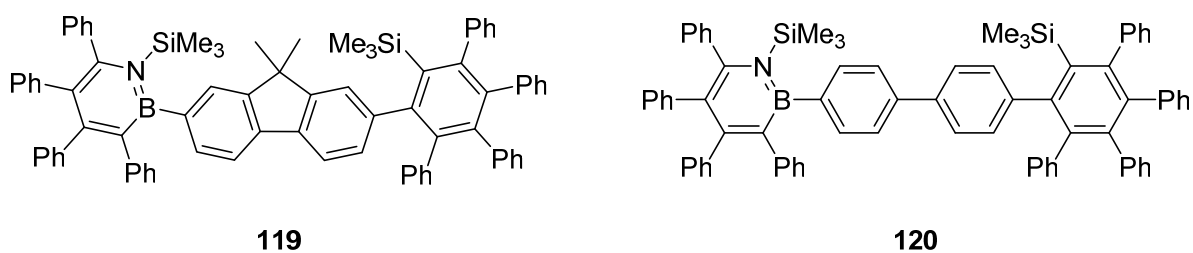


Figure 5: 9,9-dimethylfluorene and biphenyl bridged 1,2-azaborinines **119** and **120**.

Besides the synthesis and investigation of new bisborole compounds, 9-(thiophen-2-yl)carbazole was successfully converted into new donor-acceptor-systems. Based on this system, the borole **103**, IMes-adduct **110**, 1,2-azaborinine **111** and also the dimesitylboryl-substituted derivative **113** were successfully prepared, characterized and investigated for their optical and electronic properties, with focus on the electrochemical quantification of the Lewis acid strength of **103** and **113**. A significant difference in the first reduction potentials was detected between **103** ($E_{pc} = -1.60$ V, CH_2Cl_2) and **113** ($E_{1/2} = -2.39$ V, THF), indicating a much higher acceptor strength of borole **103** (figure 6).

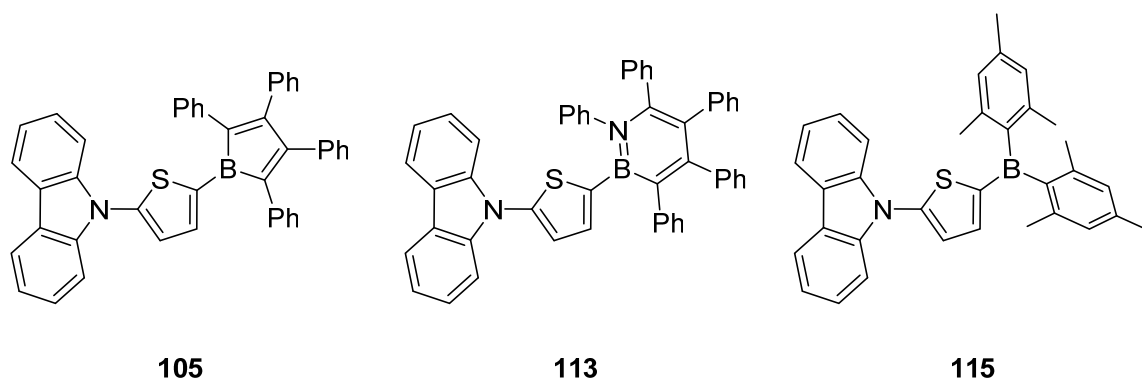


Figure 6: 9-(Thiophen-2-yl)carbazole substituted compounds **103**, **111** and **113**.

Additionally, spectroscopic and photophysical investigations were performed on each of these compounds. The following table shows absorption and emission maxima, quantum yields and excited state lifetimes of the corresponding compounds. By comparison of the lowest maximum of **103** with known, thienyl-substituted boroles, a significant donor influence of the carbazole group could be confirmed (table 2).

Table 2: Comparison of the spectroscopic properties of carbazolethienyl-derivatives.

compound	$\lambda_{\max, \text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\max, \text{em}}$ [nm]	Φ_f	τ [ns]
103	291 337 447	–	–	–
110	–	472	0.07	$\tau_1 = 0.82$ ns ($B_1 = 0.43$) $\tau_2 = 1.33$ ns ($B_2 = 0.57$)
113	–	403	0.20	$\tau_1 = 0.09$ ns ($B_1 = 0.83$) $\tau_2 = 0.54$ ns ($B_2 = 0.17$)

V. Experimentalteil

1. Allgemeine Ausführungen

1.1. Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden mit den üblichen Standard^[105] Schlenk- und Kanülentechniken unter einer trockenen Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in Glove-Boxen der Firmen *MBraun*, *Inert* und *Innovative Technology* durchgeführt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in J. Young-NMR-Tubes durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre destilliert: Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether (Na/K-Legierung), Benzol (Kalium), Toluol (Natrium), Dichlormethan (Phosphorpentoxid), Chloroform (Calciumhydrid). Deuterierte Lösungsmittel (D₆-Benzol, D₈-Tetrahydrofuran, D₂-Dichlormethan und D₃-Chloroform) wurden durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Analysemethoden

Die **NMR-spektroskopische Charakterisierung** erfolgte auf einem Bruker Avance 400 Spektrometer (¹H: 400.1 Mhz, ¹³C: 128.4 Mhz, ¹¹B: 100.6 Mhz) bzw. einem Bruker Avance 500 Spektrometer (¹H: 500.1 Mhz, ¹³C: 125.8 Mhz, ¹¹B: 160.5 Mhz, ²⁹Si: 99.4 Mhz). Die Angaben der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf SiMe₄ (¹H, ¹³C, ²⁹Si) und [BF₃·OEt₂] (¹¹B). Die Festkörper VACP/MAS (variable amplitude magic-angle spinning) NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DSX-400 Spektrometer (¹¹B: 128.4 MHz) in einem 4 mm ZrO₂ - Rotor (Spinfrequenz 15 kHz) gemessen.

Die Bestimmung einer **hochauflösenden Masse** wurde an einem HRMS-Gerät „Exactive Plus“ mit Orbitrap-Detektor von *Thermo-Scientific* durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma *Linden CMS*.

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem JASCO V-660 Spektrometer gemessen. Die Messzelle wurde durch eine Lichtleitereinheit erweitert, wodurch Messungen in einer Glovebox unter Argonatmosphäre ermöglicht wurden. Die Schichtdicke der Quarzküvette betrug 10 mm.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden ebenfalls unter Inertbedingungen einer Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma *Innovative Technology* mit einem *Gamry Instruments Reference 600* Potentiostat durchgeführt. Die Messungen wurden mithilfe einer Platin-Arbeits Elektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode sowie einem Silberdraht als Referenzelektrode bewerkstelligt. Als Leitsalz wurde standardkonform eine 0.1 M Lösung aus $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ oder $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$.

Die **Kristalldaten** wurden entweder mit einem *Bruker Apex II* Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines *Bruker D8-QUEST* Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (*ShelXT*) gelöst, mit dem *ShelXL-Software-Paket* verfeinert und durch Fouriertechniken erweitert.^[106] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der *Pov-Ray-Software* erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. VI entnommen werden.

Alle **photophysikalischen Untersuchungen** wurden in einer Standard Quarzküvette (1 cm x 1 cm) durchgeführt. Die UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem *Agilent 8453* Photodiodenzeilen UV-Vis Spektrometer gemessen. Anregungen, Emissionen, Lebenszeiten und Quantenausbeuten wurden mit einem *Edinburgh Instruments FLSP920* Spektrometer mit Doppel-Monochromator untersucht. Die Messungen wurden im rechtwinkligen Modus durchgeführt. Fluoreszenz Quantenausbeuten wurden mit einer kalibrierten Integrationssphäre (150 mm Innendurchmesser) von *Edinburgh Instruments* kombiniert mit dem FLSP920

Spektrometer durchgeführt. Fluoreszenz Lebenszeiten wurden mit der TCSPC (zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung) am FLSP920 Spektrometer durchgeführt.

Ausgangsverbindungen

DMAP, Me₃SiN₃, BCl₃ und BBr₃ wurden käuflich erworben. DMAP wurde 12 h im HV getrocknet und in erhaltener Qualität/Reinheit eingesetzt. Me₃SiN₃ wurde über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und durch Vakuum-Transfer gereinigt. BCl₃ wurde immer frisch einkondensiert oder als Maßlösung (2.0 M) in Hexan oder Toluol verwendet. BBr₃ wurde zur Reinigung über Quecksilber gerührt und anschließend im statischen Vakuum umkondensiert.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt:

1,^[8] **86**,^[96] **93**,^[99] **94**,^[100] **114**,^[107] **116**,^[108] 9-(Thiophen-2-yl)carbazol,^[109]
Dimesitylfluorboran^[110], IMes^[111], C₆F₅-N₃^[112]

Mitarbeiter des Arbeitskreises *Braunschweig* stellten folgende Chemikalien zur Verfügung:

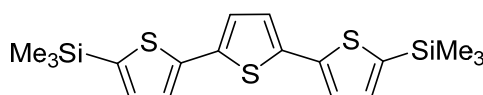
cAAC

Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und in erhaltener Qualität/Reinheit eingesetzt.

2. Synthese und Charakterisierung

2.1. Synthese der Oligothiophenverbindungen

Synthese von 5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2''-terthiophen (**93**)



93

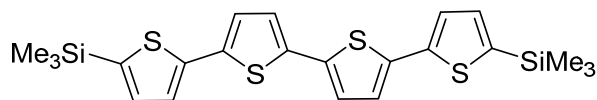
Die Verbindung wurde nach einer leicht variierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[99] Eine Lösung aus 2,2':5',2''-Terthiophene (1.90 g, 7.65 mmol) in 130 ml THF wurde bei -78°C mit *n*-BuLi (14.34 ml, 22.95 mmol) innerhalb von 15 min versetzt und 2h bei konstanter Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde TMSCl (3.32 g, 3.88 ml, 30.60 mmol) hinzugegeben, die Lösung langsam auf RT erwärmt und erneut 18h bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die wässrige Phase je zweimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Vereinigung aller organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem erhaltenen Feststoffgemisch über Säulenchromatographie mit Hexan über Kieselgel isoliert (2.15 g, 5.47 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 7.23 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.45 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.14 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 3.45 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.09 (s, 2H, CH-Thienyl), 0.35 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = 142.3, 140.1, 136.4 (Cq), 134.9, 125.0, 124.6 (CH-Thienyl); 0.03 (SiCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ = -6.44 .

Synthese von 5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**94**)

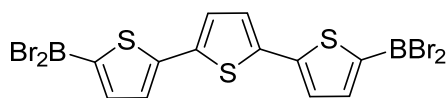


94

Die Verbindung wurde nach einer leicht variierten Literaturvorschrift synthetisiert.^[100] 2,2':5',2'':5'',2'''-Quaterthiophen (500 mg, 1.51 mmol) wurde in 10 ml THF gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam *n*-BuLi (3.50 ml, 5.60 mmol) zugetropft. Nach 90 min rühren bei -78°C wurde die Kältemischung entfernt, 20 min weitergerührt und die Lösung wieder auf -78°C gekühlt. Im Anschluss wurde die Lösung mit TMSCl (1.03 g, 9.46 mmol, 1.2 ml) versetzt, langsam auf RT erwärmt und 18 h weitergerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, das Rohprodukt mit 250 ml Ethylacetat und 500 ml Wasser versetzt und zweimal mit weiteren 250 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt über Säulenchromatographie mit Hexan isoliert (0.60 g, 1.26 mmol, 83%).

Die analytischen Daten entsprechen den in der Literatur beschriebenen Daten.^[100]

Synthese von 5,5''-Bis(dibromoboryl)-2,2':5',2'':5'',2'''-terthiophen (**95**)



95

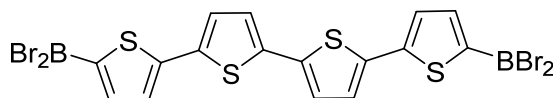
Zu einer Lösung von 5,5''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-terthiophen (**93**) (2.15 g, 5.47 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 15 min BBr_3 (3.70 g, 1.40 ml, 14.75 mmol) zugegeben und 1 h bei -78°C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde für 18 h weitergerührt, wodurch das Ausfallen eines orangen Feststoffes zu

beobachten war. Durch Filtration und nachfolgendem zweifachen Waschen mit jeweils 20 ml Pentan und Trocknung im HV wurde das Produkt als gelb-oranger Feststoff isoliert (2.92 g, 5.02 mmol, 92%).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 7.97 (d, 2H, *CH*-Thienyl), 7.42 (d, 2H, *CH*-Thienyl), 7.38 (s, 2H, *CH*-Thienyl).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 46.5.

Synthese von 5,5'''-Bis(dibromoboryl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**96**)

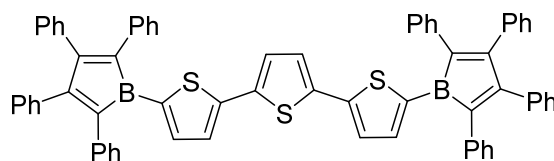


96

Zu einer Lösung von 5,5'''-Bis(trimethylsilyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**94**) (600 mg, 1.26 mmol) in CH₂Cl₂ wurde bei –78°C innerhalb von 15 min BBr₃ (0.30 ml, 790 mg, 3.16 mmol) zugegeben und 30 min weitergerührt. Im Anschluss wurde die Lösung langsam auf RT aufgetaut und 18 h bei RT weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit jeweils 40 ml Toluol und Pentan gewaschen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte das Produkt als rötlicher Feststoff isoliert werden (550 mg, 821 μmol, 65%).

¹¹B-VACP/MAS-NMR (128.5 MHz, 298 K): δ = 46.1.

Synthese von 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2':5',2''-terthiophen (**98**)



98

5,5''-Bis(dibromboryl)-2,2':5',2''-terthiophen (**95**) (1.92 g, 3.27 mmol) und Stannol (**1**) (1.65 g, 3.27 mmol) wurden auf -78°C gekühlt und 15 ml Toluol zugegeben. Die Suspension wurde unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 18 h weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und zweimal mit 15 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im HV wurde das Produkt als roter Feststoff isoliert (1.72 g, 1.75 mmol, 54%).

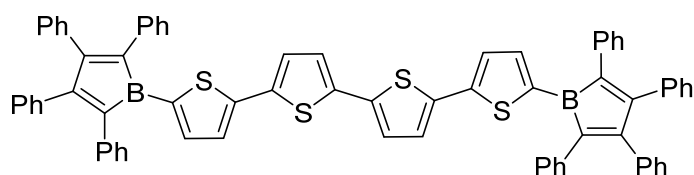
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 7.53$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.30–7.28 (m, 8H, C_6H_5), 7.19–7.17 (m, 8H, C_6H_5), 7.13–7.10 (m, 4H, C_6H_5), 7.04–7.02 (m, 8H, C_6H_5), 6.88–6.84 (m, 12H, C_6H_5), 6.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.52 (s, 2H, CH-Thienyl);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 162.3, 151.7, 140.9, 137.9, 136.9, 128.6, 128.4$ (Cq), 130.4, 130.0, 128.2, 127.6, 127.5, 126.3; (C_6H_5), 147.0, 127.4, 126.4 (CH-Thienyl);

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 56.7$;

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{S}_3\text{B}_2$ $[\text{M}]^+$: 980.2963; gefunden: 980.2927;

Synthese von 5,5'''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**99**)



99

5,5'''-Bis(dibromoboranyl)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**96**) (530 mg, 791 μ mol) und Stannol (800 mg, 1.58 mmol) wurden mit 15 ml Toluol versetzt und 18 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und zweimal mit 20 ml Pentan nachgewaschen. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im HV konnte das Produkt als violetter Feststoff isoliert werden (610 mg, 573 μ mol, 73%).

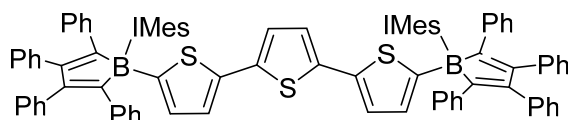
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 7.61 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.31–7.29 (m, 8H, C_6H_5), 7.19–7.17 (m, 8H, C_6H_5), 7.12–7.09 (m, 4H, C_6H_5), 7.04–7.02 (m, 8H, C_6H_5), 6.88–6.84 (m, 12H, C_6H_5), 6.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$ Hz, 2H, CH-Thienyl);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6), 298 K): δ = 162.3, 152.0, 141.1, 141.0, 138.1, 136.9, 126.4, 128.6 (C_q), 130.5, 130.0, 128.2, 127.6, 126.5, 126.3 (CH), 147.0, 127.2, 126.03, 125.6 (CH-Thienyl);

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ = 56.3;

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{S}_4$ $[\text{M}]^+$: 1062.2819; gefunden: 1062.2817;

Synthese von 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolylyl) -2,2':5',2''-terthiophen·(IMes)₂ (**100**)



100

5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolylyl)-2,2':5',2''-terthiophen (**98**) (100 mg, 102 μ mol) wurde bei RT in 3 ml Toluol gelöst. Nach 5 min wurde eine Lösung aus IMes (62.1 mg, 204 μ mol) in 2 ml Toluol langsam zur Reaktionslösung zugetropft und die Lösung 2 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 10 ml Pentan ausgefällt, von löslichen Komponenten filtriert und mit 15 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelber Feststoff isoliert (129 mg, 81.1 μ mol, 80%).

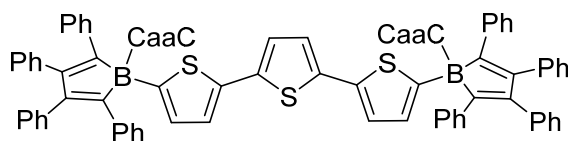
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 7.15–7.13 (m, 8H, C₆H₅), 7.00–6.92 (m, 28H, C₆H₅), 6.86–6.83 (m, 4H, C₆H₅), 6.69 (s, 2H, CH-Thienyl), 6.68 (d, ³J_{H-H} = 3.6 Hz, 2H, CH-Thienyl), 6.63 (s, 8H, CH-Mesityl), 6.02 (d, ³J_{H-H} = 3.6 Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.86 (s, 4H, CH-Imidazolin), 2.11 (s, 12H, *p*-CH₃-Mesityl), 1.91 (s, 24H, *o*-CH₃-Mesityl).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆), 298 K): δ = 150.7, 143.9, 142.0, 139.6, 137.0, 136.2, 135.9, 135.8, 128.6 (C_q), 132.4, 130.9, 127.4, 126.8, 125.2, 124.4 (C₆H₅), 129.6 (CH-Mesityl), 124.0, (CH-Imidazol), 133.4, 122.9, 122.8 (CH-Thienyl), 21.0, 19.6 (CH₃-Mesityl).

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = –8.3.

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für C₁₁₀H₉₄B₂N₄S₃ [M]⁺: 1589.6855; gefunden: 1589.6860.

Synthese von 5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2':5',2''-terthiophen·(cAAC)₂ (**101**)



101

5,5''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborolyl)-2,2':5',2''-terthiophen (**98**) (100 mg, 102 μ mol) wurde bei RT in 3 ml Toluol gelöst. Nach 5 min wurde eine Lösung aus cAAC (60.0 mg, 210 μ mol) in 2 ml Toluol langsam zur Reaktionslösung zugetropft und die Lösung 2 h weitergerührt. Das Rohprodukt wurde durch Zugabe von 10 ml Pentan ausgefällt, von löslichen Komponenten filtriert und zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelb-oranger Feststoff isoliert (107 mg, 68.9 μ mol, 68%).

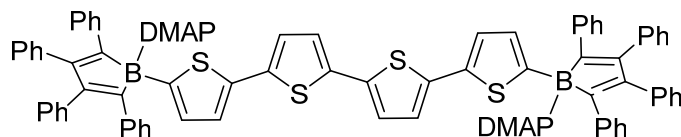
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 7.20–7.18 (m, 8H, C₆H₅), 7.14–6.99 (m, 10H, C₆H₅ + CH-Dipp), 7.02–6.99 (m, 8H, C₆H₅), 6.94–6.90 (m, 16H, C₆H₅ + CH-Dipp), 6.88 (s, 2H, CH-Thienyl), 6.85–6.82 (m, 4H, C₆H₅), 6.72–6.71 (m, 2H, CH-Thienyl), 5.34–5.33 (m, 2H, CH-Thienyl), 2.64–2.62 (m, 4H, CH-*i*Pr), 1.93 (s, 12H, CH₃), 1.81 (s, 4H, CH₂-Pyrrolidin), 0.95 (s, 12H, CH₃), 0.89 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 12H, CH₃-*i*Pr), 0.41 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 12H, CH₃-*i*Pr);

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 153.0, 147.3, 145.7, 141.0, 137.1, 136.1, 135.5, 78.7, 57.3 (C_q), 131.1, 130.7, 127.4, 127.1, 125.3, 124.6 (C₆H₅), 133.2, 123.3, 123.2 (CH-Thienyl) 130.3, 126.0 (CH-Dipp), 50.7 (CH₂-Pyrrolidin), 30.3, 30.0 (CH₃-Pyrrolidin), 29.1 (CH-*i*Pr), 25.4, 24.6 (CH₃-*i*Pr);

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = –5.1;

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für berechnet für C₆₈H₄₆S₃B₂ [M]⁺ (**98**): 980.2963 gefunden: 980.2927; (\cong [**101**] – (cAAC)₂).

Synthese von 5,5'''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen·(DMAP)₂ (**102**)



102

5,5'''-Bis(2,3,4,5-tetraphenylboroly)-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophen (**99**) (100 mg, 94.1 μmol) wurde bei RT in 4 ml Toluol gelöst. Nach 5 min wurde eine Lösung aus DMAP (23 mg, 188.1 μmol) in 2 ml Toluol langsam zur Reaktionslösung zugetropft, wobei eine sofortige Entfärbung von lila nach blassgelb zu beobachten war. Die Lösung wurde noch 2 h weitergerührt und das Rohprodukt durch Zugabe von 15 ml Pentan ausgefällt und anschließend von löslichen Komponenten filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit jeweils 10 ml Pentan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelber Feststoff isoliert (91 mg, 69.6 μmol , 74%).

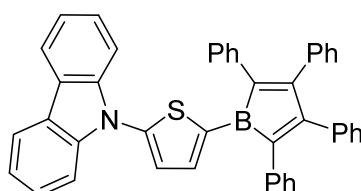
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 8.35–8.33 (m, 4H, CH-Pyridin), 7.42–7.40 (m, 8H, C₆H₅), 7.36–7.34 (m, 8H, C₆H₅), 7.32 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.23 (d, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 2H, CH-Thienyl), 7.08–7.01 (m, 16H, C₆H₅), 6.93–6.89 (m, 10H, C₆H₅ + CH-Thienyl), 6.78 (d, ³J_{H-H} = 3.6 Hz, 2H, CH-Thienyl), 5.41–5.39 (m, 4H, CH-Pyridin), 1.75 (s, 12H, N(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 154.8, 150.6, 143.8, 140.8, 138.2, 138.1, 135.5, 128.6, 127.5 (C_q); 131.0, 129.9, 127.9, 127.8, 125.9, 124.9 (C₆H₅); 145.3, 106.3 (CH-Pyridin); 132.2, 124.7, 124.4, 123.8 (CH-Thienyl); 38.1 (N(CH₃)₂).

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für C₇₂H₉₄B₂S₄ [M]⁺(**99**): 1062.2819; gefunden: 1062.2817; (\cong [**102**] – (DMAP)₂).

2.2. Synthese der 9-(Thien-2-yl)carbazolyl-substituierten Verbindungen

Synthese von 9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborolyl)thien-2-yl)carbazol (**103**)



103

9-(5-(Dibromoboranyl)thien-2-yl)carbazol (**86**) (1.50 g, 3.58 mmol) wurde in 6 ml Toluol gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus Stannol (1.81 g, 3.58 mmol) in 6 ml Toluol innerhalb von 10 min zugetropft, die Lösung langsam auf RT erwärmt und 18 h weitergerührt. Dabei veränderte sich die Lösung zu einer intensiv gelb gefärbten Suspension. Der ausgefallene Feststoff wurde über filtriert und mit 20 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als gelber Feststoff isoliert (1.54 g, 2.50 mmol, 70%).

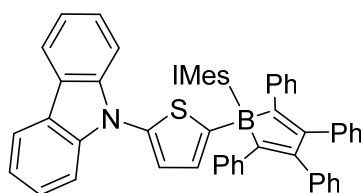
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.82–7.80 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.00$ Hz, 1H, CH-Thienyl), 7.50–7.49 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.34–7.32 (m, 4H, C_6H_5), 7.23–7.20 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.17–7.13 (m, 6H, CH-Carbazol + C_6H_5), 7.07–7.04 (m, 6H, C_6H_5), 6.89–6.83 (m, 6H, C_6H_5), 6.69 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4.00$ Hz, 1H, CH-Thienyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 162.2, 154.4, 141.1, 141.0, 140.7, 136.9, 128.2, 128.0 (C_q), 130.4, 130.0, 128.6, 127.5, 126.3, 124.8 (C_6H_5), 145.8, 123.6 (CH-Thienyl), 126.7, 121.8, 120.5, 111.1 (CH-Carbazol).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 58.5.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{SNB}[\text{M}]^+$: 615.2194; gefunden: 615.2172.

Synthese von 9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborolyl)thien-2-yl)carbazol·(IMes) (**110**)



110

9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborolyl)thien-2-yl)carbazol (**103**) (30.0 mg, 48.7 μmol) wurde mit 15 mg IMes (15.0 mg, 49.2 μmol) vorgelegt und unter Rühren mit 1 ml Toluol versetzt. Dabei war eine sofortige Entfärbung zu beobachten. Die Lösung wurde 15 min weitergerührt und anschließend 5 ml Hexan zugetropft. Dabei wurde das sofortige Auftreten eines farblosen Niederschlags beobachtet. Der Feststoff wurde von löslichen Bestandteilen filtriert und mit 3 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigeren Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelber Feststoff isoliert (35.0 mg, 38.0 μmol , 78%).

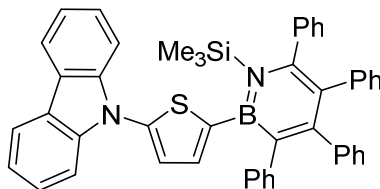
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.96–7.94 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.51–7.49 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.30–7.27 (m, 2H, CH-Carbazol), 7.20–7.15 (m, 6H, C_6H_5), 7.05–7.03 (m, 4H, C_6H_5), 6.98–6.95 (m, 2H, CH-Carbazol), 6.93–6.83 (m, 10H, C_6H_5), 6.68 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, 1H, CH-Thienyl; mit Dacheffekt) 6.64 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, 1H, CH-Thienyl; mit Dacheffekt), 6.60 (m, 4H, CH-Mesityl), 5.86 (s, 2H, CH-Imidazol), 2.00 (s, 6H, CH_3 -Mesityl), 1.95 (s, 12H, CH_3 -Mesityl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 150.7, 143.9, 142.8, 141.7, 139.7, 136.8, 136.2, 136.0, 128.2, 128.0, 125.9, 123.7 (C_q), 132.5, 127.5, 126.1, 125.3, 120.1, (C_6H_5), 126.9, 124.5, 120.2, 111.1 (CH-Carbazol), 130.4, 123.2 (CH-Thienyl), 129.7 (CH-Mesityl), 124.1 (CH-Imidazol) 20.8, 10.7 (CH_3 -Mesityl).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = –8.1.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{65}\text{H}_{54}\text{SN}_3\text{B}$ $[\text{M}]^+$: 919.4126; gefunden: 919.4104.

Synthese von 9-(5-(3,4,5,6-Tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)azaborinin-2-yl)-thien-2-yl)carbazol (**111**)



111

9-(5-(2,3,4,5-Tetraphenylborolyl)thien-2-yl)carbazol (**103**) (180 mg, 292 μmol) wurde in 4 ml Toluol gelöst und Trimethylsilylchlorid (120 mg, 1.10 mmol, 140 μl) unter Rühren innerhalb von 5 min zugetropft. Es wurde ein sofortiger Farbumschlag in eine blassgelbe Lösung beobachtet. Die Lösung wurde 18 h bei Raumtemperatur weitergerührt und mit 10 ml Hexan versetzt, wodurch die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde von der Lösung filtriert und mit 15 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelber Feststoff isoliert (164 mg, 233 μmol , 80%).

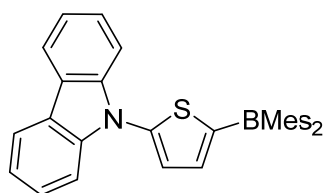
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.97–7.95 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 7.51–7.50 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 7.35–7.30 (m, 4H, *CH*-Carbazol + C_6H_5), 7.28–7.27 (m, *CH*-Thienyl), 7.23–7.20 (m, 4H, *CH*-Carbazol + C_6H_5), 7.06–7.03 (m, 2H, C_6H_5), 7.00–6.99 (m, 2H, C_6H_5), 6.96–6.87 (m, 6H, C_6H_5), 6.86–6.85 (m, 1H, *CH*-Thienyl), 6.80–6.64 (m, 6H, C_6H_5), 0.11 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 155.8, 149.7, 145.1, 144.1, 143.9, 143.7, 142.3, 141.4, 141.1, 140.7, 140.0, 128.8 (C_q), 132.9, 132.8, 128.1, 127.7, 127.2, 127.1, 125.9, 125.7, 125.5 (C_6H_5), 126.5, 120.9, 120.6, 110.9 (*CH*-Carbazol), 133.3, 124.2 (*CH*-Thienyl), 6.11 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 38.2.

HRMS (LIFDI): *m/z* berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{SN}_2\text{BSi}$ [M] $^+$: 702.2691; gefunden: 702.2678.

Synthese von 9-(5-(Dimesitylboranyl)thien-2-yl)carbazol (**113**)



113

9-(Thien-2-yl)carbazol (1.06 g, 4.25 mmol) wurde in 40 ml THF gelöst und *n*-BuLi (3.00 ml, 4.80 mmol) innerhalb von 5 min zugegeben. Die Lösung wurde 25 min bei RT weitergerührt und anschließend auf -78°C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus Fluorodimesitylboran (1.25 g, 4.66 mmol) in 30 ml innerhalb von 20 min zugetropft und 30 min bei -78°C gerührt. Danach wurde die Lösung langsam auf RT erwärmt und 18 h weitergerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV entfernt, der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert, alle organischen Phasen vereinigt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch mit CH_2Cl_2 über Kieselgel, welches zuvor mit 30 ml Triethylamin deaktiviert wurde, aufgetrennt. Das Produkt wurde nach Rekristallisation der ersten Fraktion in 30 ml Hexan und entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV als farbloser Feststoff isoliert (1.02 g, 2.05 mmol, 48%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.91–7.89 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 7.63–7.62 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 7.42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H, *CH*-Thienyl), 7.26–7.23 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 7.19–7.16 (m, 2H, *CH*-Carbazol), 6.89 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$ Hz, 1H, *CH*-Thienyl), 6.83 (s, 4H, *CH*-Mesityl), 2.32 (s, 12H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3);

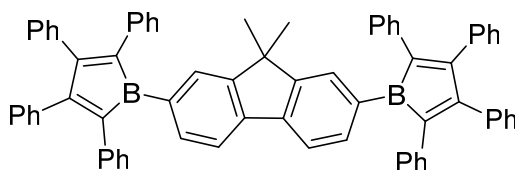
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 151.7, 147.7, 141.3, 141.1, 139.0, 124.6 (C_q), 129.0, (*CH*-Mesityl), 126.8, 121.5, 120.6, 110.9 (*CH*-Carbazol), 140.5, 125.3 (*CH*-Thienyl), 23.8, 21.3 (CH_3 -Mesityl).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 65.8.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $C_{34}H_{32}SNB [M]^+$: 497.2343; gefunden: 497.2335.

2.3. Synthese der Fluoren- und Biphenylderivate

Synthese von 1,1'-(9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis-(2,3,4,5-tetraphenylborol) (**115**)



115

9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis(dibromoboran) (**114**) (1.45 g, 2.72 mmol) wurde mit Stannol (2.75 g, 5.44 mmol) vorgelegt, auf -78°C gekühlt und mit 20 ml Toluol versetzt. Nach 5 min Rühren bei -78°C wurde die Lösung langsam auf RT erwärmt und 18 h bei RT weitergerührt. Dabei wurde eine intensive grüne Färbung der Lösung beobachtet. Im Anschluss wurde die Lösung mit 80 ml Hexan versetzt, wodurch ein grüner Feststoff gefällt wurde. Dieser wurde über eine Umkehrfritte von der Lösung getrennt und zwei Mal mit jeweils 40 ml Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als intensiv grün gefärbter Feststoff isoliert (1.86 g, 2.00 mmol, 74%).

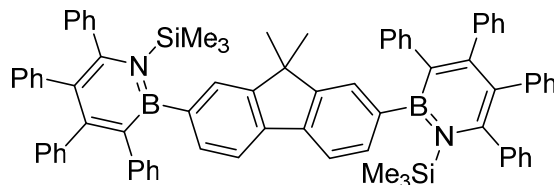
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.57–7.55 (m, 2H, CH-Fluoren), 7.49–7.48 (m, 2H, CH-Fluoren), 7.33–7.32 (m, 2H, CH-Fluoren), 7.13–6.96 (m, 28H, C_6H_5), 6.90–6.87 (m, 12H, C_6H_5), 1.04 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 163.0, 153.1, 143.9, 140.2, 140.1, 139.5, 136.9, 46.7 (C_q), 130.5, 130.0, 128.0, 127.7, 127.6, 126.0 (C_6H_5), 137.3, 132.7, 120.0 (CH-Fluoren), 26.2 (CH_3 -Carbazol).

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 68.6.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{71}\text{H}_{52}\text{B}_2[\text{M}]^+$: 926.4250; gefunden: 926.4214;

Synthese von 2,2'-(9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis(3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)azaborinin) (**119**)



119

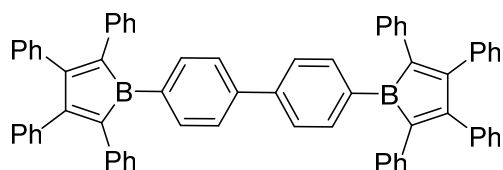
1,1'-(9,9-Dimethylfluoren-2,7-diyl)bis-(2,3,4,5-tetraphenylborol) (**115**) (200 mg, 216 μmol) wurde in 4 ml Benzol gelöst und mit Trimethylsilylazid (100 mg, 870 μmol , 115 μl) unter Rühren versetzt. Dabei wurde ein sofortiger Farbumschlag von intensiv grün nach blassgelb beobachtet. Die Lösung wurde 18 h bei RT weitergerührt und im Anschluss mit 4 ml Pentan versetzt. Der ausgefallene blassgelbe Feststoff wurde durch Dekantieren von der Lösung getrennt und mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als blassgelber Feststoff isoliert (157 mg, 143 μmol , 66%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.68–7.62 (m, 4H, CH-Fluoren), 7.55–7.54 (m, 2H, CH-Fluoren), 7.46–7.44 (m, 4H, C_6H_5), 7.15–7.13 (m, 4H, C_6H_5), 7.08–7.04 (m, 8H, C_6H_5), 6.96–6.92 (m, 4H, C_6H_5), 6.90–6.85 (m, 6H, C_6H_5), 6.82–6.76 (m, 8H, C_6H_5), 6.73–6.68 (m, 4H, C_6H_5), 6.65–6.62 (m, 2H, C_6H_5), 1.35 (s, 6H, CH_3), 0.01 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 155.5, 152.5, 149.4, 144.0, 143.6, 141.9, 141.2, 141.0, 139.4, 128.6, 128.5, 46.7 (C_q), 133.0, 132.9, 131.0, 130.5, 127.9, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 125.8, 125.6, 124.9 (C_6H_5), 134.0, 129.7, 119.0 (CH-Fluoren), 27.4, 6.3 (CH_3 -Fluoren).

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{77}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ $[\text{M}]^+$: 1100.5258; gefunden: 1100.5233.

Synthese von 4,4'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-1,1'-biphenyl (**117**)



117

4,4'-Bis(dibromoboranyl)-1,1'-biphenyl (**116**) (684 mg, 1.39 mmol) wurde zusammen mit Stannol **1** (1.40 g, 2.8 mmol) vorgelegt und mit 10 ml Toluol unter Rühren versetzt. Die Lösung wurde 36 h bei RT gerührt, dabei wurde ein Farbumschlag in ein intensives Grün beobachtet. Im Anschluss wurde die Lösung auf -78°C gekühlt, der ausgefallene Feststoff über eine Umkehrfritte von der Lösung abgetrennt und mit zwei Mal mit jeweils 40 ml *n*-Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1:2) und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als intensiv grüner Feststoff isoliert (688 mg, 776 μmol , 56%).

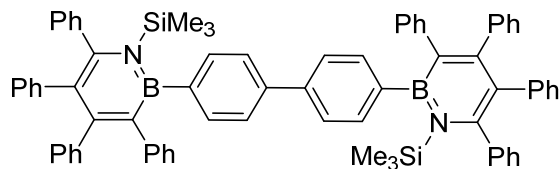
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 7.51\text{--}7.49$ (m, 4H, CH-Biphenyl), 7.13–7.11 (m, 4H, CH-Biphenyl), 7.10–7.01 (m, 20H, C_6H_5), 6.96–6.93 (m, 8H, C_6H_5), 6.90–6.86 (m, 12H, C_6H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 163.3, 144.7, 139.9, 136.8, 128.6, 127.5$ (C_q), 130.4, 130.0, 128.1, 127.7, 127.6, 126.1 (C_6H_5), 138.3, 126.2 (CH-Biphenyl).

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): $\delta = 69.8$.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{B}_2$ $[\text{M}]^+$: 886.3937; gefunden: 886.3938.

Synthese von 4,4'-Bis(3,4,5,6-tetraphenyl-1-(trimethylsilyl)azaborinin-2-yl)-1,1'-biphenyl (**120**)



120

4,4'-Bis(2,3,4,5-tetraphenylborol-1-yl)-1,1'-biphenyl (**117**) (90.0 mg, 101 μmol) wurde in 2 ml Benzol gelöst, mit Trimethylsilylazid (50.0 mg, 434 μmol , 57.6 μl) versetzt und 24 h bei RT gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung mit 5 ml Pentan versetzt und der farblose Niederschlag über eine Umkehrfritte von der Lösung isoliert. Nach Waschen mit jeweils 3 ml Pentan und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde das Produkt als farbloser Feststoff isoliert (65.0 mg, 61.3 μmol , 68%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 7.61–7.60 (m, 4H, CH-Biphenyl), 7.49–7.47 (m, 4H, CH-Biphenyl), 7.41–7.40 (m, 4H, C_6H_5), 7.16–7.15 (m, 4H, C_6H_5), 7.06–7.02 (m, 8H, C_6H_5), 6.95–6.86 (m, 10H, C_6H_5), 6.82–6.76 (m, 10H, C_6H_5), 6.71–6.62 (m, 4H, C_6H_5), 0.04 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 155.7, 149.5, 143.9, 143.4, 141.8, 141.1, 141.0, 140.3, 128.6, 128.5 (C_q), 133.0, 132.9, 131.0, 130.4, 127.9, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 125.8, 125.6, 125.0 (C_6H_5), 135.7, 125.6 (CH-Biphenyl), 6.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{11}\text{B-VACP/MAS-NMR}$ (128.5 MHz, C_6D_6 , 297 K): δ = 42.5.

HRMS (LIFDI): m/z berechnet für $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ $[\text{M}]^+$: 1060.4945; gefunden: 1060.4924.

VI. Anhang

Tabelle 13: Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **100**, **101**, **110**.

Verbindung	100	101	110
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₁₃₁ H ₁₁₈ B ₂ N ₄ S ₃	C ₁₀₈ H ₁₁₀ B ₂ N ₂ S ₃	C ₆₅ H ₅₄ BN ₃ S
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]	1866.09	1553.88	919.98
Temperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	19.6287(15)	21.1549(8)	22.773(3)
b [Å]	18.7128(13)	20.1910(7)	11.6441(13)
c [Å]	29.106(2)	23.4076(9)	18.809(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	107.708(2)	92.0050(10)	103.641(4)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	10184.2(13)	9992.2(6)	4847.1(9)
Z	4	16	4
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	1.217	1.187	1.261
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.128	0.127	0.114
F(000)	3960	3816	1944
Beugungsbereich	1.089 to 26.780°	1.332 to 26.806°	1.840 to 26.021°
Gesammelte Reflexe	124695	101046	43254
Unabhängige Reflexe	21703	21331	9553
Minimale/maximale Transmission	0.6656/0.7454	0.6281/0.7454	0.5791/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	21703 / 1276 / 0	21331 / 551 / 0	9553 / 637 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.011	1.046	1.019
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0559, wR ² = 0.1022	R ₁ = 0.1096, wR ² = 0.2716	R ₁ = 0.0465, wR ² = 0.1027
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1193, wR ² = 0.1212	R ₁ = 0.1479, wR ² = 0.3023	R ₁ = 0.0737, wR ² = 0.1139
Max./Min. Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	0.654 / -0.421	1.568 / -1.607	0.262 / -0.363

Experimentalteil

Tabelle 14: Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **111**, **113**, **119**.

Verbindung	111	113	119
CCDC-Nummer			
Empirische Formel	C ₄₇ H ₃₉ BN ₂ SSi	C ₃₄ H ₃₂ BNS	C ₈₉ H ₈₂ B ₂ N ₂ Si ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	702.76	497.47	1257.36
Temperatur [K]	296(2)	100(2)	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>			
a [Å]	12.7409(11)	12.3606(12)	22.511(10)
b [Å]	12.7967(11)	13.4264(13)	12.273(6)
c [Å]	13.6964(11)	16.4524(15)	25.785(18)
α [°]	66.049(3)	90	90
β [°]	68.343(3)	101.988(3)	91.218(16)
γ [°]	78.155(3)	90	90
Volumen [Å ³]	1892.7(3)	2670.9(4)	7122(7)
Z	2	4	4
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	1.233	1.237	1.173
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.154	0.145	0.098
F(000)	740	1056	2672
Beugungsbereich	1.717 to 26.022°	1.684 to 26.776°	1.188 to 26.022°
Gesammelte Reflexe	21246	25062	65964
Unabhängige Reflexe	7461	5667	13941
Minimale/maximale Transmission	0.5673/0.7454	0.5940/0.7454	0.5809/0.7454
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	7461 / 472 / 0	5667 / 340 / 0	13941 / 864 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.020	1.035	1.105
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0449, wR ² = 0.1085	R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0994	R ₁ = 0.0844, wR ² = 0.1367
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0591, wR ² = 0.1151	R ₁ = 0.0511, wR ² = 0.1058	R ₁ = 0.1407, wR ² = 0.1544
Max./Min. Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.577 / -0.318	0.389 / -0.318	0.319 / -0.379

Tabelle 15: Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **121**.

Verbindung	121
CCDC-Nummer	
Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₀ N ₂
Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]	384.46
Temperatur [K]	100(2)
Strahlung, λ [Å]	MoK _α 0.71073
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>Abmessung der Einheitszelle</i>	
a [Å]	22.3950(19)
b [Å]	9.9559(9)
c [Å]	8.9213(9)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Volumen [Å ³]	1989.1(3)
Z	4
Berechnete Dichte [g · cm ⁻³]	1.284
Absorptions-koeffizient [mm ⁻¹]	0.075
F(000)	808
Beugungsbereich	1.819 to 26.371°
Gesammelte Reflexe	15199
Unabhängige Reflexe	2041
Minimale/maximale Transmission	0.4022/0.7454
Verfeinerungs-methode	Full-matrix least- squares on <i>F</i> ²
Daten/Parameter/ Einschränkungen	2041 / 136 / 0
GOF von <i>F</i> ²	1.002
Finale R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0418, wR ² = 0.0854
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0726, wR ² = 0.0962
Max./Min. Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	0.212 / -0.160

Tabelle 16: Berechnete vertikale Anregungen zu den Franck-Condon (FC) Zuständen der Verbindungen **2**, **103**, **105** und **106** in DCM.

<i>Absorption</i>					
	State	Vertical Transition Energy		Oscillator strength <i>f</i>	MOs (%)
		[eV]	[nm]		
2	FC-S ₁	2.13	581	0.0153	HOMO → LUMO (94)
	FC-S ₂	3.55	349	0.0587	HOMO-1 → LUMO (62) HOMO-2 → LUMO (25)
	FC-S ₃	3.71	334	0.5384	HOMO-2 → LUMO (50) HOMO-1 → LUMO (34)
106	FC-S ₁	2.24	553	0.0084	HOMO → LUMO (94)
	FC-S ₂	3.57	348	0.0730	HOMO-1 → LUMO (58) HOMO-2 → LUMO (31)
	FC-S ₃	3.68	337	0.6609	HOMO-2 → LUMO (53) HOMO-1 → LUMO (36)
103	FC-S ₁	2.26	549	0.0059	HOMO → LUMO (75) HOMO-1 → LUMO (18)
	FC-S ₂	3.18	390	0.8548	HOMO-1 → LUMO (66) HOMO → LUMO (16)
	FC-S ₃	3.56	349	0.0434	HOMO-3 → LUMO (67) HOMO-4 → LUMO (21)
105	FC-S ₁	2.42	512	0.0203	HOMO → LUMO (95)
	FC-S ₂	3.71	334	0.4471	HOMO-1 → LUMO (68)
	FC-S ₃	3.78	328	0.1866	HOMO-2 → LUMO (50) HOMO-1 → LUMO (27)

VII. Literaturverzeichnis

- [1] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 1945-1948.
- [2] K. Yates, in *Hückel Molecular Orbital Theory*, Academic Press, **1978**, pp. 27-87.
- [3] R. Breslow, *Chemical & Engineering News Archive* **1965**, *43*, 90-100.
- [4] R. Breslow, *Accounts of Chemical Research* **1973**, *6*, 393-398.
- [5] A. D. Allen, T. T. Tidwell, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1333-1348.
- [6] G. Maier, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 309-332.
- [7] A. Steffen, R. M. Ward, W. D. Jones, T. B. Marder, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1950-1976.
- [8] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 379-385.
- [9] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1333-1338.
- [10] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 4575-4577.
- [11] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2977-2980.
- [12] P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 1880-1889.
- [13] E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 4406-4413.
- [14] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chemical Communications* **2008**, 4487-4489.
- [15] H. Braunschweig, A. Damme, J. O. C. Jimenez-Halla, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, L. Mailänder, K. Radacki, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20169-20177.
- [16] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 916-918.
- [17] H. Braunschweig, V. Dyakonov, B. Engels, Z. Falk, C. Hörl, J. H. Klein, T. Kramer, H. Kraus, I. Krummenacher, C. Lambert, C. Walter, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12852-12855.
- [18] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, A. Damme, B. Engels, D. Gamon, C. Hörl, T. Kupfer, I. Krummenacher, K. Radacki, C. Walter, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 14292-14304.
- [19] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, D. Gamon, M. Kaupp, I. Krummenacher, T. Kupfer, R. Müller, K. Radacki, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11732-11746.
- [20] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 4250-4252.
- [21] H. Braunschweig, A. Damme, D. Gamon, H. Kelch, I. Krummenacher, T. Kupfer, K. Radacki, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 8430-8436.
- [22] P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angewandte Chemie* **1995**, *107*, 332-335.

- [23] R. Köster, G. Benedikt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2*, 323-324.
- [24] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2955-2958.
- [25] T. Araki, A. Fukazawa, S. Yamaguchi, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5484-5487.
- [26] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1951-1954.
- [27] Z. Zhang, R. M. Edkins, M. Haehnel, M. Wehner, A. Eichhorn, L. Mailänder, M. Meier, J. Brand, F. Brede, K. Müller-Buschbaum, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chemical Science* **2015**, *6*, 5922-5927.
- [28] S. M. Cornet, K. B. Dillon, C. D. Entwistle, M. A. Fox, A. E. Goeta, H. P. Goodwin, T. B. Marder, A. L. Thompson, *Dalton Transactions* **2003**, 4395-4405.
- [29] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10903-10914.
- [30] J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [31] K. Ansorg, H. Braunschweig, C.-W. Chiu, B. Engels, D. Gamon, M. Hügel, T. Kupfer, K. Radacki, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2833-2836.
- [32] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2041-2044.
- [33] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 12229-12233.
- [34] H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8975-8978.
- [35] H. Braunschweig, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *High-Yield Synthesis of a Hybrid 2,3,4,5-Tetracarba-1,6-nido-hexaborane(6) Cluster with an exo-Polyhedral Boracycle, Vol. 17*, **2011**.
- [36] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, W. Oschmann, *Angewandte Chemie* **1977**, *89*, 43-44.
- [37] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Canadian Journal of Chemistry* **2009**, *87*, 8-29.
- [38] M. M. Morgan, W. E. Piers, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 5920-5924.
- [39] A. Escande, M. J. Ingleson, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 6257-6274.
- [40] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 18358-18361.
- [41] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 12083-12086.
- [42] V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 11437-11444.
- [43] S. Yruegas, C. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Organometallics* **2017**, *36*, 2581-2587.
- [44] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 6658-6661.
- [45] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chemical Physics Letters* **1979**, *64*, 573-575.
- [46] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 255-263.
- [47] D. J. Grant, D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 12955-12962.

- [48] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S. Y. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 6074-6092.
- [49] A. Stock, E. Pohland, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*, 2210-2215.
- [50] B. Anand, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, A. Troll, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 3186-3199.
- [51] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9424-9434.
- [52] R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. C. Santos, G. Merino, *Borazine: To be or not to be aromatic, Vol. 18*, **2007**.
- [53] B. Kiran, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3615-3618.
- [54] S. T. Massey, R. W. Zoellner, *International Journal of Quantum Chemistry* **1991**, *39*, 787-804.
- [55] M. Kranz, T. Clark, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5492-5500.
- [56] R. J. Doerksen, A. J. Thakkar, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 4679-4686.
- [57] D. Ghosh, G. Periyasamy, S. K. Pati, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 20627-20636.
- [58] E. R. Abbey, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7250-7252.
- [59] A. J. V. Marwitz, A. N. Lamm, L. N. Zakharov, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Chemical Science* **2012**, *3*, 825-829.
- [60] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1958**, 3073-3076.
- [61] M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 3782-3782.
- [62] H. Wille, J. Goubeau, *Chemische Berichte* **1972**, *105*, 2156-2168.
- [63] H. Wille, J. Goubeau, *Chemische Berichte* **1974**, *107*, 110-116.
- [64] A. J. V. Marwitz, E. R. Abbey, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Organic Letters* **2007**, *9*, 4905-4908.
- [65] A. J. Ashe, Fang, *Organic Letters* **2000**, *2*, 2089-2091.
- [66] A. J. Ashe, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* **2001**, *20*, 5413-5418.
- [67] H. Braunschweig, K. Geetharani, J. O. C. Jimenez-Halla, M. Schäfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 3500-3504.
- [68] M. Schäfer, N. A. Beattie, K. Geetharani, J. Schäfer, W. C. Ewing, M. Krahfuß, C. Hörl, R. D. Dewhurst, S. A. Macgregor, C. Lambert, H. Braunschweig, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8212-8220.
- [69] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 9858-9861.
- [70] H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 8006-8013.
- [71] H. Braunschweig, M. A. Celik, F. Hupp, I. Krummenacher, L. Mailänder, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 6347-6351.
- [72] S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 11724-11726.
- [73] A. N. Lamm, E. B. Garner, D. A. Dixon, S. Y. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8157-8160.

- [74] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organic Letters* **2007**, *9*, 679-681.
- [75] J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626-5629.
- [76] A. N. Brown, L. N. Zakharov, T. Mikulas, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Organic Letters* **2014**, *16*, 3340-3343.
- [77] R. J. Burford, B. Li, M. Vasiliu, D. A. Dixon, S. Y. Liu, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 7934-7938.
- [78] A. W. Baggett, M. Vasiliu, B. Li, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 5536-5541.
- [79] C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 644-646.
- [80] C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4574-4585.
- [81] W. Kaim, A. Schulz, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 615-616.
- [82] A. Schulz, W. Kaim, *Chemische Berichte* **1989**, *122*, 1863-1868.
- [83] Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 2758-2771.
- [84] L. Zhang, N. S. Colella, B. P. Cherniawski, S. C. B. Mannsfeld, A. L. Briseno, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 5327-5343.
- [85] M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, I. McCulloch, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1078-1079.
- [86] R. D. McCullough, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93-116.
- [87] P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20009-20029.
- [88] G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3039-3045.
- [89] G. A. Diaz-Quijada, B. M. Pinto, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5416-5421.
- [90] A. Elshchner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, *PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer*, **2011**.
- [91] M. Nicolas, F. Guittard, S. Géribaldi, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2309-2312.
- [92] J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 6706-6714.
- [93] A. C. Onicha, K. Panthi, T. H. Kinstle, F. N. Castellano, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *223*, 57-64.
- [94] L. Weber, J. Halama, V. Werner, K. Hanke, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, M. Maciejczyk, A. L. Raza, H. G. Stammler, B. Neumann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 5416-5425.
- [95] L. Weber, J. Halama, L. Böhling, A. Chrostowska, A. Dargelos, H. G. Stammler, B. Neumann, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 3091-3101.
- [96] D. Auerhammer, M. Arrowsmith, P. Bissinger, H. Braunschweig, T. Dellermann, T. Kupfer, C. Lenczyk, D. K. Roy, M. Schäfer, C. Schneider, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 266-273.
- [97] M. Charlot, L. Porres, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 600-606.
- [98] L. Ji, R. M. Edkins, A. Lorbach, I. Krummenacher, C. Brückner, A. Eichhorn, H. Braunschweig, B. Engels, P. J. Low, T. B. Marder, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 6750-6753.

- [99] J. Ohshita, F. Kaneko, D. Tanaka, Y. Ooyama, *Asian Journal of Organic Chemistry* **2014**, *3*, 170-175.
- [100] J. Ohshita, H. Kai, A. Takata, T. Iida, A. Kunai, N. Ohta, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Sakamaki, K. Okita, *Organometallics* **2001**, *20*, 4800-4805.
- [101] L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Dalton Transactions* **2006**, 3777-3784.
- [102] H. Braunschweig, C. W. Chiu, D. Gamon, K. Größ, C. Hörl, T. Kupfer, K. Radacki, J. Wahler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 1525-1530.
- [103] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Second edition. New York : Kluwer Academic/Plenum, [1999] ©1999, **1999**.
- [104] L. Mailänder, **2015**.
- [105] D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds*, R.E. Krieger Pub. Co., Malabar, Fla., **1982**.
- [106] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [107] P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jakle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8802-8805.
- [108] U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991-994.
- [109] J. K. Kwon, J. H. Cho, Y.-S. Ryu, S. H. Oh, E. K. Yum, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4820-4825.
- [110] J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1847-1853.
- [111] X. Bantreil, S. P. Nolan, *Nat Protoc* **2011**, *6*, 69-77.
- [112] K. Kanakarajan, K. Haider, A. W. Czarnik, *Synthesis* **1988**, *1988*, 566-568.