



Modulare Synthese helikal-chiraler Organobor-Verbindungen: Ausschnitte verlängerter Helices

Julian Full⁺, Santosh P. Panchal⁺, Julian Götz, Ana-Maria Krause und Agnieszka Nowak-Król*

Abstract: Zwei Arten helikal-chiraler Verbindungen mit einem oder zwei Boratomen wurden nach einem modularen Ansatz synthetisiert. Die Bildung der helikalen Strukturen erfolgte durch Einführung von Bor in flexible Biaryl- bzw. Triaryl-Vorstufen, hergestellt aus kleinen achiralen Bausteinen. Die durchgehend ortho-fusionierten Azabora[7]helicene zeichnen sich dabei durch außergewöhnliche Konfigurationsstabilität, blaue oder grüne Fluoreszenz in Lösung mit Quantaausbeuten (Φ_f) von 18–24%, grüne oder gelbe Emission im Festkörper (Φ_f bis zu 23%) und starke chiroptische Resonanz mit großen Anisotropiefaktoren von bis zu 1.12×10^{-2} aus. Azabora[9]helicene, aufgebaut aus winkelförmig sowie linear angeordneten Ringen, sind blaue Emittier mit Φ_f von bis zu 47% in CH_2Cl_2 und 25% im Festkörper. DFT-Rechnungen zeigen, dass ihre P-M-Interkonversion über einen komplexeren Weg verläuft als im Fall von **HI**. Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen zeigt deutliche Unterschiede in der Packungsanordnung von Methyl- und Phenylderivaten auf. Die Moleküle werden als Primärstrukturen verlängerter Helices vorgeschlagen.

Einleitung

In den letzten Jahren kristallisierte sich Chiralität als ein zentrales Konzept auf dem Gebiet π -konjugierter Verbindungen heraus. Rasche Fortschritte in der Synthesemethodik polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Nanogürtel^[1] trugen zur Entwicklung einer Vielzahl gekrümmter, verdrehter und gebogener Kongenere bei.^[2] Das Interesse an diesen Verbindungen ist dabei durch deren einzigartige Anordnung im Festkörper, die dynamische Natur

und durch die chiroptischen Eigenschaften konfigurationsstabiler Derivate motiviert. Die Abstimmung ihrer Eigenschaften wird hauptsächlich durch Substitution funktioneller Gruppen in der Peripherie oder, seit Kurzem, durch den Einbau von Sieben- oder Achtringen erreicht.^[3] Außerdem können die Eigenschaften von rein kohlenstoffhaltigen PAK durch den Einsatz von Heteroatomen verbessert werden. Die Einführung von Hauptgruppenelementen in PAK führt zu starken Veränderungen ihrer elektronischen Strukturen. Polyzyklische Heteroaromaten mit fein abgestimmten Eigenschaften werden daher als funktionelle Chromophore und Ladungstransportmaterialien erforscht. Ihre Strukturvariation kann genutzt werden, um Verbindungen mit attraktiven Eigenschaften für die Koordinationschemie und Katalyse zu erhalten.^[4]

Wichtige Vertreter chiraler PAK sind schraubenförmige Moleküle, die Helicene genannt werden.^[4d,5] Im Bereich der Materialwissenschaften wurden diese, wegen der durch ihre Chiralität bestimmte Anordnung im Festkörper sowie ihrer Auswirkungen auf den Ladungstransport, in Transistoren oder photovoltaischen Bauelementen untersucht.^[6] Zudem gelten sie als vielversprechende Verbindungen für chirale Lichtemission, da sie eine hohe differentielle Emission von rechts- und linkshändig zirkular polarisiertem (CP) Licht, quantifiziert durch den Asymmetriefaktor, aufweisen.^[7] Hohe Asymmetriefaktoren reichen für den Einsatz als CP-Lumineszenz-Emitter, beispielsweise in CP-organischen Leuchtdioden (CP-OLEDs), jedoch nicht aus. Für diesen Zweck sollten organische Materialien zusätzlich eine intensive Emission, vorzugsweise in hoher Konzentration oder im Feststoff, aufweisen. Intersystem-Crossing allerdings senkt die Φ_f von Helicenen,^[8] wodurch ihre mögliche Verwendung in chiralen Optoelektroniken eingeschränkt wird.

π -Konjugierte Borverbindungen haben wegen ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften Aufmerksamkeit erhalten und werden intensiv in OLED-Bauelementen untersucht.^[9,10] Die Einbettung von Bor in π -konjugierte Gerüste kann Materialien mit hoher Elektronenaffinität, Elektronenmobilität und photovoltaischer Leistung liefern.^[10,11] Darüber hinaus ermöglicht die Vielseitigkeit der dativen B-N-Bindungen die Herstellung von Stimuli-responsiven Materialien und dynamischen Systemen.^[12] Die Kombination der Vorteile von Bor und Chiralität könnte also zu Materialien mit einzigartigen Charakteristiken und verbesserten Eigenschaften gegenüber rein kohlenstoffhaltigen Analoga führen.

Obwohl bis heute eine Fülle von Organobor-Molekülen synthetisiert wurde,^[9–14] ist die Verfügbarkeit von helikal-chiralen Verbindungen mit Bor im π -konjugierten Kern noch immer begrenzt. Dreifach koordinierte Bor-kondensierte Helicene beispielsweise wurden durch Hart-Reaktion und

[*] J. Full,^[†] Dr. S. P. Panchal,^[†] Prof. A. Nowak-Król
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: agnieszka.nowak-krol@uni-wuerzburg.de

J. Full,^[†] Dr. S. P. Panchal,^[†] J. Götz, A.-M. Krause, Prof. A. Nowak-Król
Institut für Organische Chemie and Center for Nanosystems Chemistry
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) einer Autorin sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202014138> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Bor-unterstützte demethylierende Zyklisierung als Schlüsselschritte,^[15] Tandemreaktion vom Bora-Friedel-Crafts-Typ,^[16] intramolekulare Yamamoto-Kupplung von Triarylboran^[17] oder intramolekulare elektrophile Borylierung synthetisiert.^[18] Vierfach koordinierte Bor-Helicene sind dagegen selten. Neben chiralen *O*-BODIPYs und *O*-aza-BODIPYs mit Bor am inneren Rand der Helicene^[19] wurden nur wenige andere Organobor-Helicene erwähnt. Borverbrückung von [4]- und [6]-Helicenen mit einer oder zwei flankierenden Pyridineinheiten^[20] verlängerte das Gerüst um zwei bzw. vier Ringe, während die Konfigurationsstabilität in Azabora[5]helicenen durch Substitution der Endpositionen durch sterisch anspruchsvolle Gruppen erreicht wurde.^[21]

Unser Ziel ist die Synthese von langen Helicenen, die mehrere Bor-Atome beinhalten. Die Attraktivität solcher ausgedehnten Strukturen liegt dabei jenseits ihrer strukturellen Kuriosität. Die Moleküle sollten großen Zirkulardichroismus sowie effizienten, die Symmetrie brechenden Spintransport^[22] aufweisen und Untersuchungen der Exzitontransportwege in diskreten Molekülen ermöglichen. Der Zugang zu solchen ausgedehnten Strukturen ist jedoch synthetisch limitiert. Es gibt nur wenige Berichte über lange, gut definierte Helicene^[23] mit der Rekordzahl von 19 fusionierten Ringen für Oxahelicene.^[24] Zur Konstruktion von Organobor-Helices schlagen wir einen modularen Ansatz vor, bei dem flexible Oligoaryl-Vorläufer in einer konvergenten Synthese aus kleinen achiralen Bausteinen hergestellt werden. Lewis-saures Bor wird als „Klebstoff“ in diese Spezies eingeführt, um zwei oder mehr Untereinheiten durch Bildung von dativen Bindungen mit Stickstoff oder anderen Heteroatomen zu vollständig fusionierten Gerüsten zu verbinden. Bemerkenswert ist, dass die Chiralität in diesem Fall nicht durch sperrige Substituenten an sterisch gehinderten Positionen der Unterstrukturen gewährleistet werden kann, noch werden Boratome nur in den terminalen Teilen des helikalen Rückgrats eingeschlossen. Die Konstruktion von vollständig *ortho*-fusionierten Helices ist aufgrund der eingeführten sterischen Spannung energetisch aufwendig. Ein Mittel, den Ringschluss der Azaborolringe zu ermöglichen, wäre der Einbau von *meta*-fusionierten oder einer Kombination aus *ortho*- und *meta*-fusionierten Einheiten. Deshalb stellen wir hiermit die Synthese und die Eigenschaften zweier Molekültypen, unterschiedlich im Fusionspunkt, vor: Die vollständig π -konjugierten ausschließlich *ortho*-kondensierten Azabora[7]helicene **H1** und Azbora[9]helicene **H2**, die sowohl winkelig als auch linear fusionierte Ringe beinhalten, als primäre Substrukturen von Organobor-Helices, wie z.B. **EH** in Abbildung 1. Wie wir zeigen werden, hat eine Kombination einer nicht-planaren Geometrie von Helicenen mit Bor einen synergistischen Effekt auf die Emission dieser Emittier sowohl in Lösung als auch im Festkörper.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese. Biaryl **BA** und Triaryl **TA** wurden durch Kreuzkupplung von 1-Chlorbenzo[*h*]isochinolin (**BIQ-Cl**) mit borylierten Phenanthren- (**PHE-Bpin**) und Benzol-Derivaten (**BEN-Bpin**) synthetisiert (Schema 1). **BEN-Bpin**

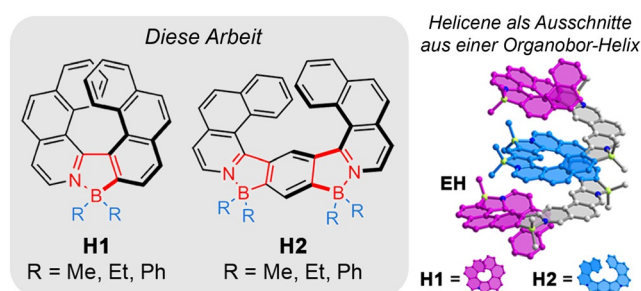
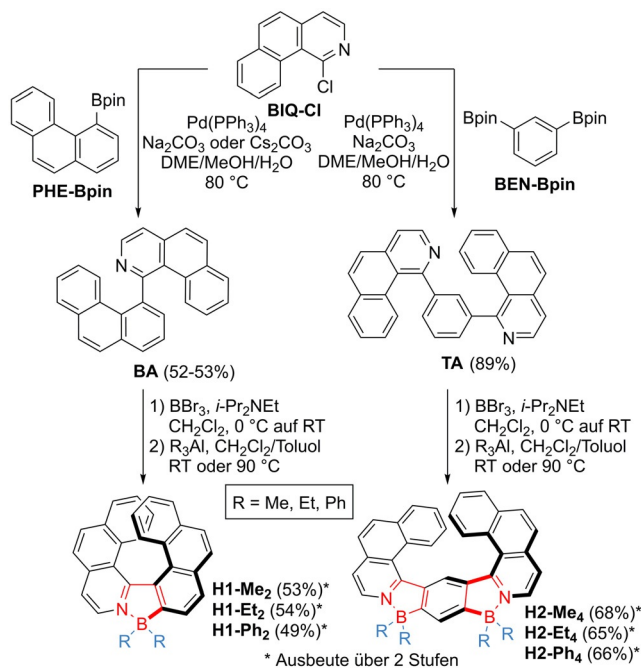


Abbildung 1. Strukturen von **H1** und **H2**. **EH** als Beispiel für eine verlängerte Helix, die beide Arten von Helicenen enthält. Der Einfachheit halber wurden nur (*P*)- und (*P,P*)-Steroisomere gezeigt. Wasserstoffatome wurden entfernt.

wurde durch Miyaura-Borylierung aus kommerziell erhältlichem 1,3-Dibrombenzol hergestellt. Die Synthese der beiden anderen Bausteine ist anspruchsvoller. **PHE-Bpin** wurde in sieben Stufen ausgehend von 2-Brombenzaldehyd und 2-Methoxyphenylboronsäure synthetisiert. Kreuzkupplung lieferte das formylsubstituierte Biphenyl, das durch Corey-Fuchs-Reaktion in das entsprechende Alkin umgewandelt wurde. Der anschließende Pt-katalysierte Ringschluss erzeugte Methoxy-Phenanthren. Die folgende Spaltung des Methylethers, Synthese eines Pseudohalogenids und Suzuki-Miyaura-Reaktion lieferten **PHE-Bpin**. **BIQ-Cl** konnte in fünf Stufen erhalten werden. Die Synthese begann mit der Kupplung von 3-Brom-4-Methylpyridin mit 2-Formylphenylboronsäure, gefolgt von einer basenunterstützten Cyclisierung zu Benzo[*h*]isochinolin (**BIQ**). Oxidation von **BIQ**, Umlagerung des *N*-Oxids zum entsprechenden Lactam und schließlich dessen Chlorierung mit POCl₃ lieferten **BIQ-Cl**. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit und einfa-



Schema 1. Modulare Synthese von **H1** und **H2**.

chere Aufreinigung ist es ratsam, die letzten drei Reaktionen schrittweise (Methode B, Hintergrundinformationen) statt als „Eintopf-Synthese“ (Methode A) durchzuführen. Die detaillierte Synthese der kleinen Bausteine findet sich in den Hintergrundinformationen. Zur Einführung der Boratome in die Intermediate wurde eine von Murakami^[25] veröffentlichte Methode mit einigen Modifikationen adaptiert. Diesem Protokoll folgend, wurden **BA** und **TA** mit BBr_3 in Gegenwart von $i\text{-Pr}_2\text{NET}$ zu den Komplexen **H1-Br₂** bzw. **H2-Br₄** umgesetzt. Die Synthese wurde durch den Austausch des Bromids mit Alkyl- oder Arylliganden in Gesamtausbeuten von 7–8% für **H1** (10 Stufen) und 30–32% für **H2** (8 Stufen) abgeschlossen. Während die Substitution mit Me und Et unter milden Bedingungen durchgeführt werden konnte, erforderte die Einführung der Ph-Gruppen erhöhte Temperaturen. Triorganylaluminium-Reagenzien erwiesen sich für die Transformation gegenüber Diorganylzink-Komplexen als überlegen. So ergab die Reaktion von **H1-Br₂** mit **Et₂Zn** nicht nur weniger Ausbeute als die analoge Reaktion mit **Et₃Al**, sondern verlief auch langsamer und musste bei höheren Temperaturen durchgeführt werden (siehe Hintergrundinformationen). Alle Verbindungen mit Ausnahme von **H2-Et₄** weisen eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Licht, Feuchtigkeit und Luft auf. **H2-Et₄** dagegen zersetzte sich mit der Zeit. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

Festkörperstrukturanalyse. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von racemischem **H1-Me₂** und **H2-Me₄** wurden durch langsames Verdampfen von Chloroform-Lösungen erhalten. Kristalle von **H1-Ph₂** und **H2-Ph₄** dagegen konnten durch Diffusion von Hexan in CH_2Cl_2 -Lösungen erhalten werden. **H1-Me₂** und **H2-Me₄** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/n$, die beiden anderen in $\bar{P}1$. Die B-N-Bindungslängen von 1.597(3)–1.612(6) Å in den Azaborolringen bestätigen starke Lewis-Paar-Wechselwirkungen (Abbildungen S63–S66 in den Hintergrundinformationen). Im festen Zustand nehmen die Verbindungen **H1** und **H2** schraubenförmige Konformationen an. Die Summen der fünf Diederwinkel für den inneren Helicen-Rand (φ) von **H1-Me₂** und **H1-Ph₂** betragen 94.2° bzw. 88.4°, was intermediären Werten zwischen denen von Phospha- und Sila[7]helicenen (95–100°)^[26] und anderen Hetero[7]helicenen (79–88°) entspricht.^[27] Die Verzerrung wird weitgehend durch die Geometrie der fünfgliedrigen Ringe bestimmt und ist eng mit der Art des Heteroatoms verknüpft. Die Winkel zwischen zwei formalen C=C-Doppelbindungen der Azaborolringe betragen etwa 38°, groß genug, um eine beträchtliche Überlappung der Endringe und damit eine ausgezeichnete Konfigurationsstabilität von **H1** zu gewährleisten.

Der Flächenwinkel zwischen den Mittelebenen der Endringe in **H1-Me₂** ist mit 28.1° (Abbildung 2) kleiner als in anderen Hetero[7]helicenen. Ein etwas größerer θ_{AG} (33.3°) wurde in **H1-Ph₂** beobachtet, vergleichbar mit dem von Carbo[7]helicen (32.3°).^[28] Solche kleinen Spreizwinkel weisen auf verstärkte intramolekulare $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen in beiden Molekülen hin. Die durch die Ringe A–E (formal Azabora[5]helicen) definierten Winkel betragen 27.4° und 36.7° (Abbildung 2). Die entsprechenden Winkel in **H2**-Molekülen sind im Allgemeinen größer. Bei **H2-Me₄** ist ein BIQ-

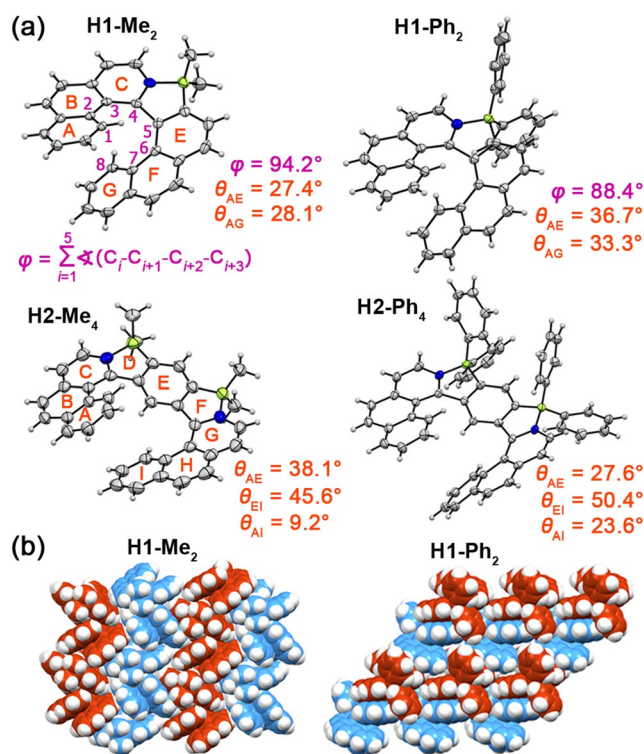


Abbildung 2. a) Molekülstrukturen von **H1-Me₂**, **H1-Ph₂**, **H2-Me₄** und **H2-Ph₄**,^[47] bestimmt durch Röntgenstrukturanalyse bei 100 K. ORTEP-Zeichnungen werden mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Es sind nur (P)-Enantiomere dargestellt. b) Packungsanordnungen von **H1-Me₂** und **H1-Ph₂**. (P)- und (M)-Enantiomere sind kastanienbraun bzw. blau gefärbt.

Flügel stärker gebogen als die zweite Einheit (θ_{AE} und θ_{EI} von 38.1° und 45.6°). Noch stärker verzerrt ist **H2-Ph₄** (θ_{AE} und θ_{EI} von 27.6° und 50.4°), was zu einem größeren θ zwischen den Endringen führt (θ_{AI} von 23.6° vs. 9.2° für **H2-Me₄**). Da die helikalen Kerne der optimierten Geometrien nahezu symmetrisch sind, müssen diese Unterschiede von der Kristallpackung herrühren.

In den Packungsanordnungen aller vier Helicene konnten Stapel von (P)- und (M)-Enantiomeren beobachtet werden. Die Moleküle sind versetzt angeordnet und bilden Stapel mit Abständen von 3.35–3.59 Å zwischen den Ebenen. **H1-Me₂** und **H2-Me₄** ordnen sich durch C-H \cdots π -Wechselwirkungen mit benachbarten Dimeren in einem Sandwich-Fischgrätenmuster an. **H1-Ph₂** und **H2-Ph₄** haben eine dazu unterschiedliche Packungsanordnung. Die Isomere sind abwechselnd gepackt und bilden Schichten mit mehrfachen C-H \cdots π -Wechselwirkungen, an denen auch Ph-Ringe beteiligt sind (Abbildung S67 in den Hintergrundinformationen).

Absorptions- und Emissionseigenschaften. Die photophysikalischen Daten sind in Tabelle S1 (Hintergrundinformationen) zusammengefasst. **H1** zeigen mäßige molare Absorptionskoeffizienten (ϵ) ($7.6\text{--}9.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Absorptionsbanden von **H1** mit der niedrigsten Energie befinden sich bei 426–432 nm, mit gut aufgelösten vibronischen Progressionen bei 407–412 nm, und entsprechen der gelben Farbe von CH_2Cl_2 -Lösungen (Abbildung 3a). Absorptionsmaxima von **H1** sind bathochrom gegenüber reinen Kohlen-

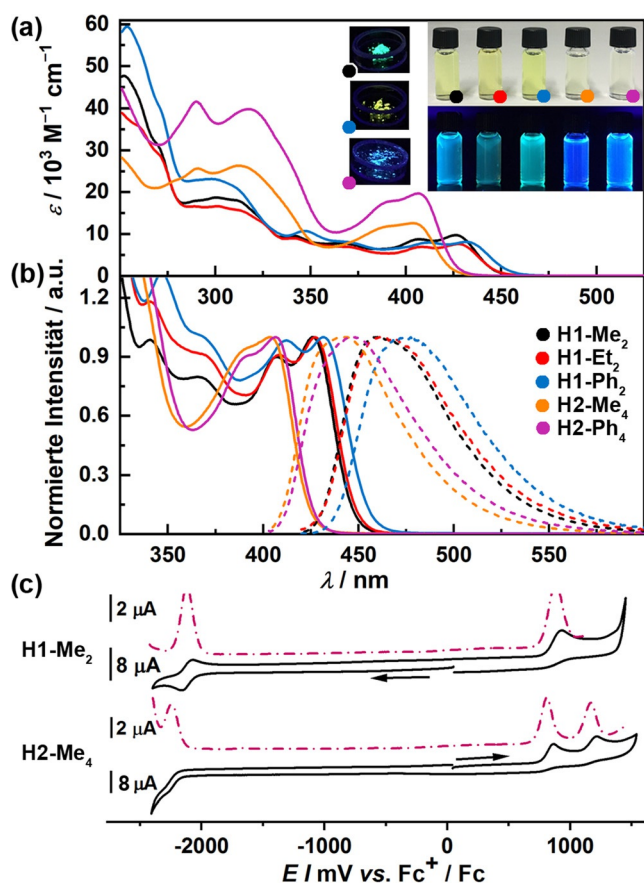


Abbildung 3. a) Absorptionsspektren von **H1** und **H2** in CH_2Cl_2 . Rechts eingesetzt: Fotografien ihrer Lösungen in CH_2Cl_2 unter sichtbarem (oben) und UV-Licht (unten). Einfügung links: Fotografien der Pulver von **H1-Me**₂, **H1-Ph**₂ und **H2-Ph**₄ unter UV-Licht. b) Normierte Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **H1** und **H2** in CH_2Cl_2 . c) Zyklische (durchgezogene Linien) und differentielle Puls-Voltammogramme (gestrichelte Linien) von **H1-Me**₂ und **H2-Me**₄.

stoff-Analoga^[29] und verwandten Hetero[7]helicenen^[26,27] verschoben. λ_{abs} der Verbindungen mit zwei Boratomen sind mit 404–406 nm blauverschoben. Diese ausgeprägte Verschiebung geht dabei mit einer Intensitätszunahme einher (ϵ von bis zu $19.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz zu **H1** geht die Feinstruktur fast vollständig verloren. Die signifikante hypsochrome Verschiebung gegenüber **H1** ist wahrscheinlich auf eine etwas gestörte Konjugation entlang des helikalen Kerns zurückzuführen. Da **H2** eine hohe Flexibilität aufweist (siehe unten), ist es möglich, dass verschiedene Konformere in einer Lösung koexistieren, die sich im effektiven π -konjugierten Pfad unterscheiden. Die HOMOs und LUMOs von **H1** sind über den gesamten Helicen-Kern mit etwas größeren Koeffizienten bei den PHE- bzw. BIQ-Einheiten delokalisiert (Abbildung S74 in den Hintergrundinformationen). Die HOMOs von **H2** umfassen die gesamten π -konjugierten Systeme mit größeren Koeffizienten an den Pyridin- und den zentralen Benzolringen sowie kleinen Beiträgen der Ph-Substituenten für **H2-Ph**₄. LUMO und LUMO + 1 von **H2** sind mehr oder weniger gleichmäßig sowohl über die BIQ- als auch über die BEN-Einheiten delokalisiert. Nach zeitabhän-

gigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)-Rechnungen auf CAM-B3LYP^[30]-D3BJ^[31]/def2-TZVP^[32]-Niveau (Lösungsmittel CH_2Cl_2 , PCM-Modell) entsprechen die niedrigsten Energieabsorptionsbanden von **H1** hauptsächlich den HOMO \rightarrow LUMO-Übergängen (84%), während die von **H2** Überlagerungen von zwei Übergängen sind und überwiegend den Übergängen HOMO \rightarrow LUMO (76–80%, Oszillatorstärke $f \approx 0.45$) und HOMO \rightarrow LUMO + 1 (ca. 70%, $f \approx 0.72$ –0.10) (Abbildung S75 und Tabellen S3–S6 in den Hintergrundinformationen) zugeordnet werden, sodass nur ein sehr geringer Ladungstransfer zu erwarten ist. Die Verbindungen zeigen blaue (**H1-Me**₂, **H1-Et**₂ und beide **H2**) oder grüne (**H1-Ph**₂) Fluoreszenz mit Maxima bei 459–477 nm (Abbildung 3b), was sich in Stokes-Verschiebungen von 1700–1800 cm^{-1} für **H1-Me**₂ und **H1-Et**₂ bzw. 2200–2250 cm^{-1} für **H1-Ph**₂ und **H2**-Verbindungen übersetzt. λ_{fl} von **H2** sind, wie die Absorptionsbanden, gegenüber den Emissionsmaxima von **H1** blauverschoben. Die Emissionsspektren sind frei von vibronischen Strukturen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ_{fl}) liegen im Bereich von 18–24% und sind im Vergleich zu Carbohelicenen, die ausschließlich aus Sechsringen bestehen, deutlich höher.^[33] Φ_{fl} von strukturell ähnlichen Verbindungen hängen stark vom Atom am Fusionspunkt eines zentralen fünfgliedrigen Rings ab (von 0.1 bis 23% für Heteroatome und bis zu 40% für Kohlenstoff).^[26,27,29,34] **H2** sind mit Φ_{fl} von 43–47% stark emittierend.

Die Absorption drehbeschichteter Filme ist mit Absorptionsmaxima von **H1** zwischen 433 und 438 nm und von **H2** bei 402 nm leicht rotverschoben (Abbildung S68 und Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen), was wahrscheinlich auf etwas erhöhte intramolekulare Wechselwirkungen im Festkörper zurückzuführen ist. Im Allgemeinen ähneln die Linienformen jedoch denen von Spektren in Lösung. Es wurden ausschließlich geringe Änderungen in den Intensitätsverhältnissen von 0-0- und 0-1-vibronischen Übergängen des S0 \rightarrow S1-Überganges von ca. –5% für **H2-Me**₄ bis +9% für **H1-Ph**₂ beobachtet. Emission wurde für amorphe Pulverproben von **H1** und **H2** gemessen. Die Fluoreszenzspektren sind in Abbildung S69 dargestellt. Bilder der Pulver unter sichtbarem Licht und UV-Bestrahlung sind in Abbildung 3a und S70 in den Hintergrundinformationen gezeigt. **H1-Me**₂, **H1-Ph**₂ und **H2-Ph**₄ zeigen beeindruckende Φ_{fl} -Werte von 17, 23 bzw. 25%.^[35] Nach unserem Wissen gehören diese Φ_{fl} -Werte zu den höchsten Quantenausbeuten, die bisher für Helicene berichtet wurden.^[36] Die Emission von **H1-Et**₂ und **H2-Me**₄ ist jedoch wesentlich schwächer (3 bzw. 8%). Im Gegensatz zu **H2**, die sowohl in Lösung als auch im Pulver blaue Fluoreszenz mit nur geringer Verschiebung der Emissionsspektren zeigen, sind die Spektren der Pulverproben von **H1** im Vergleich zu ihren Spektren in CH_2Cl_2 um etwa 2000 cm^{-1} für beide Alkylderivate und fast 3000 cm^{-1} für **H1-Ph**₂ rotverschoben. Diese ausgeprägten Spektralverschiebungen führen zu einer Änderung der Emissionsfarbe von Blau zu Grün bzw. Grün zu Gelb. Im Wesentlichen nehmen die Φ_{fl} -Werte von **H1-Me**₂ und **H1-Ph**₂ beim Übergang von der Lösung in den festen Zustand nicht ab. Im Gegensatz zu anderen verbreiteten Emittlern wie BODIPY^[37] oder Perylenbisimid (PBI)-Farbstoffen^[38] unterliegen diese Organoborhelicene keiner aggregationsbedingten Auslöschung der

Fluoreszenz. Während für PBI ein umfangreiches molekulares Engineering durch Einführung voluminöser Substituenten notwendig ist, um ihre Eigenschaften als starke Emittier im Festkörper beizubehalten,^[39] konnten wir dies für **H1-Me₂** und **H1-Ph₂** ohne spezielle Behandlung erreichen, da ihre inhärente nicht-planare Geometrie intermolekulare π - π -Wechselwirkungen wirksam reduziert. Darüber hinaus manifestiert sich der Vorteil dieses molekularen Designs in der Tatsache, dass die Änderung der Emissionsfarbe von **H1** durch einfachen Ersatz von Me- durch Ph-Substituenten erreicht werden konnte, also ohne jegliche Modifikation des π -konjugierten Kerns.

Elektrochemie. Das elektrochemische Verhalten von **H1** und **H2** wurde durch zyklische Voltammetrie (CV) und Pulstechniken in CH₂Cl₂ in Gegenwart von Bu₄NPF₆ als Trägerelektrolyt untersucht und gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) kalibriert. Wie in den Abbildungen 3c und S71 in den Hintergrundinformationen dargestellt, zeigen alle **H1**-Verbindungen reversible Reduktionspotentiale bei -2.11–-2.13 V für Alkylderivate. Das Reduktionspotential von **H1-Ph₂** ist anodisch um ca. 0.1 V verschoben. Die Auswirkung der Substituenten am Bor-Atom ist bei der Oxidation stärker ausgeprägt. Der Austausch von Alkyl- mit Ph-Substituenten führt zu einer anodischen Verschiebung von ca. 0.2 V. Für **H1-Et₂** konnte eine zweite Oxidation bei +1.57 V aufgezeichnet werden. Wegen der geringen Unterschiede in den Redoxpotentialen unterscheiden sich die Bandlücken nur leicht, was mit den Verschiebungen in den Absorptionsspektren dieser Verbindungen zusammenfällt. Ein Voltammogramm von **H2-Me₄** zeigt zwei Oxidationsprozesse bei +0.86 und +1.22 V und eine irreversible Reduktion bei -2.24 V. Im Gegensatz dazu wurden für das Ph-Derivat nur eine Oxidation (+1.08 V) und zwei Reduktionsprozesse bei -2.09 und -2.31 V beobachtet.

Chiroptische Eigenschaften. Enantiomere von **H1-Me₂**, **H1-Et₂** und **H1-Ph₂** wurden mittels HPLC an chiraler stationärer Phase getrennt (Details siehe in den Hintergrundinformationen). Wie in Abbildung 4 gezeigt, offenbarten ihre in CH₂Cl₂ aufgenommenen elektronischen Zirkulardichroismus-Spektren (ECD-Spektren) perfekte Spiegelbildbeziehungen. Die absolute Konfiguration der Enantiomere wurde durch Vergleich der experimentellen ECD- mit den TD-DFT-simulierten ECD-Spektren zugeordnet (Abbildung S76 in den Hintergrundinformationen). Somit entspricht die erste und zweite Fraktion den (*P*)- bzw. (*M*)-Enantiomeren. Erwartungsgemäß haben die ECD-Spektren von (*P*)-**H1-Me₂** und (*P*)-**H1-Et₂** ein ähnliches Profil, unterscheiden sich jedoch in der Intensität. Ihre Spektren zeigen positive Cotton-Effekte (CEs) in den Bereichen von 272–405 nm ($\Delta\epsilon = +158 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 323 nm; $\Delta\epsilon = +19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 282 nm) und 273–407 nm ($\Delta\epsilon = +115 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 324 nm; $\Delta\epsilon = +31 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 284 nm). Negative CEs werden in den Bereichen von 229–272 nm ($\Delta\epsilon = -148 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 248 nm) und 405 bis ca. 450 nm ($\Delta\epsilon = -7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 426 nm) für (*P*)-**H1-Me₂** und 231–273 nm ($\Delta\epsilon = -173 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 247 nm) und 405 bis ca. 450 nm ($\Delta\epsilon = -6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 428 nm) für (*P*)-**H1-Et₂** beobachtet. Das ECD-Spektrum von (*P*)-**H1-Ph₂** zeigt ein anderes Profil als das von Alkylderivaten mit negativem ECD bei 294 nm ($\Delta\epsilon = -22 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einem stark negativen CE

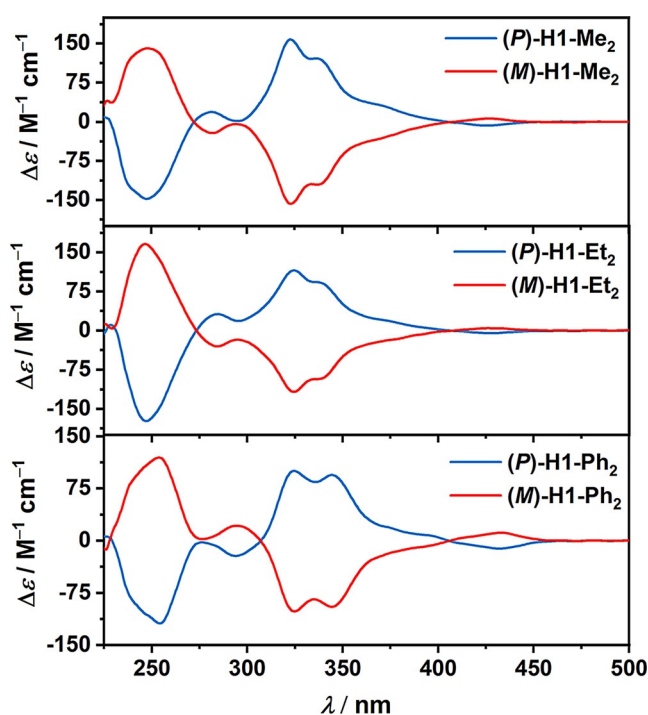


Abbildung 4. ECD-Spektren von **H1-Me₂**, **H1-Et₂** und **H1-Ph₂** in CH₂Cl₂ ($c = 11\text{--}21 \mu\text{M}$).

bei 254 nm ($\Delta\epsilon = -119 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ein positiver CE erscheint im Bereich von 307–405 nm ($\Delta\epsilon = +100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 325 nm) und ein schwacher negativer CE zwischen 405 und 459 nm ($\Delta\epsilon = -11 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 432 nm). Die Intensitäten der längsten Wellenlängen aller Verbindungen sind niedrig, ebenso wie die entsprechenden Anisotropiefaktoren (g_{abs}) (0.7×10^{-3} – 1.4×10^{-3}). Andererseits entsprechen die starken ECD-Banden bei 323, 324 und 325 nm den höchsten $|g_{\text{abs}}|$ von 1.12×10^{-2} , 9.1×10^{-3} bzw. 7.6×10^{-3} . Insbesondere **H1-Me₂** weist ausgezeichnete chiroptische Leistung auf. Ihr $|g_{\text{abs}}|$ übertrifft hier die Werte von Carbo[6]helicen^[40] sowie einiger Multipole^[3a,41] und nähert sich denen von Helicen-Nanobändern^[42] und Doppel[8]helicen^[43] an.

P-M-Interkonversion. Im Gegensatz zu **H2** (siehe unten) sind die Helicene **H1** konfigurationsstabil. So wurde für eine Lösung von (*P*)-**H1-Me₂** über einen Monat bei Raumtemperatur keine Racemisierung beobachtet. Nach DFT-Rechnungen (B3LYP-D3BJ/def2-SVP,^[28] Lösungsmittel CH₂Cl₂, PCM-Modell) verläuft die *P-M*-Interkonversion von **H1-Me₂** über einen Übergangszustand der Symmetrie *C*₁ (Abbildung 5). Die Inversionsbarriere (ΔG^\ddagger) beträgt 152.3 kJ mol⁻¹ (36.4 kcal mol⁻¹) und ist vergleichbar mit der des konfigurationsstabilen Hexahelicens (36.2 kcal mol⁻¹).^[44] Zum Vergleich: ΔG^\ddagger für Azabora[5]helicene **H3** von 57.8 kJ mol⁻¹ (13.8 kcal mol⁻¹) (Abbildung S77 in den Hintergrundinformationen) ist wesentlich niedriger, und die Bildung der konfigurationsstabilen Helicene würde die Einführung eines sperrigen Substituenten in einer sterisch gehinderten Position des N-Heterozyklus oder einer Kohlenstoff-Untereinheit erfordern. Die thermische Racemisierung von (*P*)-**H1-Me₂** bei 180 °C in 1,2-Dichlorbenzol wurde mittels HPLC über die Abnahme des Enantiomerenüberschusses verfolgt. Die

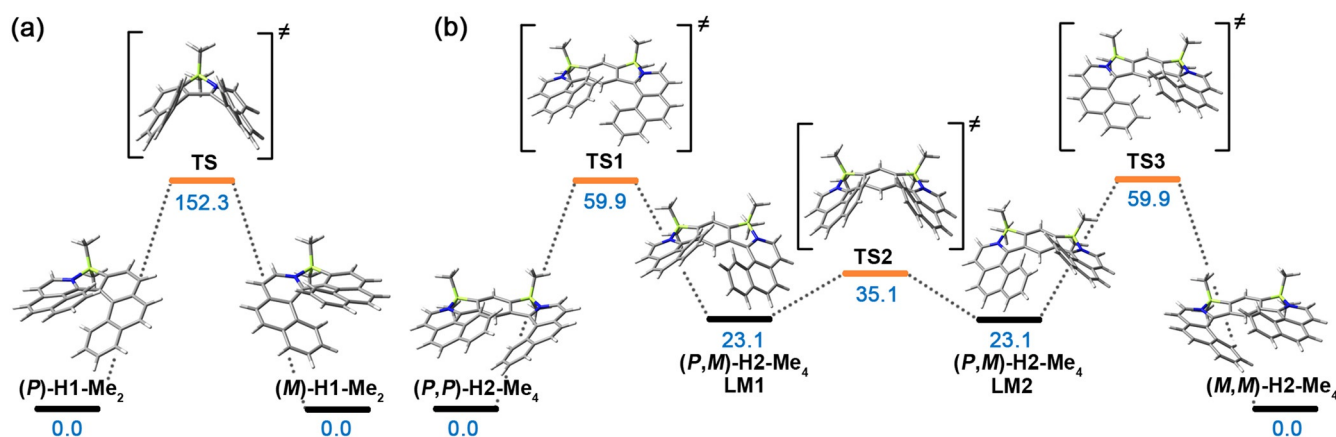


Abbildung 5. Interkonversionspfade von a) (P) -H1-Me₂ und b) (P,P) -H2-Me₄, berechnet auf der Ebene B3LYP/def2-SVP (Lösungsmittel CH₂Cl₂, PCM-Modell). Die relativen freien Gibbs-Energien für die stationären Punkte sind in kJ mol⁻¹ angegeben.

Gibbs'sche freie Aktivierungsenergie für die Racemisierung wurde mit 142.6 kJ mol⁻¹ (34.1 kcal mol⁻¹) bestimmt, was einer Halbwertszeit der Racemisierung von 70.2 min bei 180 °C entspricht und mit dem berechneten Wert näherungsweise übereinstimmt. Eine derart hohe Barriere deutet darauf hin, dass Bauelemente, die diese Materialien enthalten, während des Herstellungsprozesses selbst bei relativ hohen Temperaturen durch Racemisierung nicht nachteilig beeinflusst werden. Aufgrund eines Wasserstoffatoms am inneren Rand des zentralen Benzolrings von **H2** erfolgt deren Interkonversion im Gegensatz zu **H1** über drei Übergangszustände. Im Prinzip kann **H2** als zwei Azabora[5]helicene (**H3**) mit einem gemeinsamen Benzolring, die jeweils eine P - M -Interkonversion durchlaufen, betrachtet werden. Im ersten Schritt wandelt sich (P,P) -H2-Me₄ in das lokale Minimum (P,M) -H2-Me₄ (**LM1**) um, wobei sich beide BIQ auf der gleichen Seite des Benzolrings befinden. Die stabile Konformation ist ca. 23.1 kJ mol⁻¹ (5.5 kcal mol⁻¹) niedriger in der Energie als **LM1**. Der zweite Prozess erfolgt über einen Übergangszustand, in dem sich zwei BIQ-Einheiten in kofacialer Anordnung befinden. Dieser Prozess geht mit dem geringsten Energieverlust einher. Aus diesem Zustand entspannt sich das Molekül zum zweiten lokalen Minimum **LM2** – einem Enantiomer von **LM1**. Schließlich erreicht das Molekül über **TS3**, das in enantiomerer Beziehung zu **TS1** steht, die stabile Form (M,M) -H2-Me₄. Die Aktivierungsbarrieren für **TS1**, **TS2** und **TS3** liegen bei 59.9, 12.0 und 36.8 kJ mol⁻¹ (14.3, 2.9 und 8.8 kcal mol⁻¹). Der erste Wert ist hier deutlich kleiner als eine Barriere von 100 kJ mol⁻¹ (23.9 kcal mol⁻¹) für Carbo[5]helicene,^[45] das bei Umgebungstemperatur langsam racemisiert.^[46] Das hat zur Folge, dass die Interkonversion von **H2** bei Raumtemperatur schnell erfolgt und so die Auflösung der Stereoisomere verhindert. Da beide Azabora[5]helicene Teil desselben Systems sind, wirkt sich die Interkonversion einer Untereinheit auf die Geometrie der zweiten und damit auf die des gesamten Moleküls aus. Dennoch, im Vergleich zu **H3** führt das Vorhandensein der zweiten BIQ-Einheit zu einem vernachlässigbaren Anstieg von ΔG^\ddagger (+2.1 kJ mol⁻¹). Demnach lässt sich der limitierende Prozess bei der Interkonversion von **H2** durch die Interkonversion der Azabora[5]helicene-Untereinheit definieren.

Zusammenfassung

Azabora[7]helicene und Azabora[9]helicene konnten als primäre Substrukturen verlängerter helikaler Strukturen synthetisiert werden. Diese Verbindungen wurden durch einen konzeptionell einfachen, modularen Ansatz, bei dem die helikale Struktur durch Borverbrückung von konformativ flexiblem Biaryl **BA** und Triaryl **TA** gebildet wurde, erhalten. Die Konfigurationsstabilität von winkelförmig fusioniertem **H1** wurde ohne zusätzliche Blockierungsgruppen an den Endpositionen erreicht. Das konfigurationsflexible **H2** ist ein neuer Typ von Baustein, der sowohl aus winkelförmig als auch aus linear fusionierten Ringen besteht. **H1** zeichnen sich durch moderate (hohe unter Helicenen) Fluoreszenzquantenausbeuten und herausragende chiroptische Eigenschaften mit $|g_{\text{abs}}|$ von bis zu 1.12×10^{-2} aus. Ausgezeichnete Φ_{fl} von 43–47% wurden in CH₂Cl₂-Lösung für **H2** aufgenommen. Intensive grüne, gelbe bzw. blaue Fluoreszenz (Φ_{fl} von bis zu 25%) wurde im Festkörper für **H1-Me**-, **H1-Ph**- und **H2-Ph**-Emitter beobachtet. Die Einführung von Bor in helikale Gerüste lieferte somit Helicene mit hervorragenden optischen Eigenschaften sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Diese Eigenschaften zusammen mit der hohen chemischen sowie Photostabilität machen diese Fluorophore attraktiv für die Anwendung als reine Materialien oder (chirale) emittierende Dotierstoffe in Polymermatrices in OLEDs, fluoreszierende Festkörpersensoren und fluoreszierende Sonden für Bioimaging.

Die Flexibilität unseres Syntheseansatzes eröffnet die Möglichkeit, Heterohelices mit präzise modulierten Eigenschaften herzustellen. Die Einbindung beider Arten von Einheiten sollte die Modifizierung der Helix-Steigung, des Ausmaßes von Intersystem-Crossing und der optischen Eigenschaften erleichtern. Unsere derzeitigen Bemühungen konzentrieren sich auf die Anwendung dieses Konzepts auf die Synthese erweiterter Systeme.

Danksagung

Die Autoren sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch die Keck-Köppe-Stiftung und den Universitätsbund Würzburg (AZ 18-32), den Fonds der Chemischen Industrie (SK 204/03) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft für das Emmy-Noether-Stipendium (NO 1459/1-1). A. N.-K. dankt Prof. Frank Würthner für seine Unterstützung in den vergangenen Jahren, seine Mentorenschaft und die vielen aufschlussreichen Diskussionen. Wir danken Dr. Matthias Stolte für praktische Hinweise zu den Messungen der Festkörperemission. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chiralität · Fluoreszenz · Helicen · Organobor · Zirkulardichroismus

- [1] a) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643; b) G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **2017**, *356*, 172–175.
- [2] a) M. Grzybowski, B. Sadowski, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2998–3027; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3020–3050; b) C. Li, Y. Yang, Q. Miao, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 884–894; c) M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643–1660; d) F. Zhang, E. Michail, F. Saal, A.-M. Krause, P. Ravat, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16241–16245; e) M. Roy, V. Berezhnaia, M. Villa, N. Vanthuyne, M. Giorgi, J. V. Naubron, S. Poyer, V. Monnier, L. Charles, Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, J. Rodriguez, M. Gingras, Y. Coquerel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3264–3271; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3290–3297; f) Y. Wang, Z. Yin, Y. Zhu, J. Gu, Y. Li, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 587–591; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 597–601; g) G. R. Kiel, K. L. Bay, A. E. Samkian, N. J. Schuster, J. B. Lin, R. C. Handford, C. Nuckolls, K. N. Houk, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11084–11091; h) T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3587–3595; i) B. Bardi, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, A. Paimelli, F. Terenziani, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13930–13938.
- [3] a) C. M. Cruz, I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8068–8072; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8152–8156; b) J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennesdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5686–5691; c) C. Zhu, K. Shoyama, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21505–21509; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21689–21693; d) X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17577–17582; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17741–17746; e) T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270–274; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 276–280; f) J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796–13803; g) S. H. Pun, C. K. Chan, J. Luo, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1581–1586; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1597–1602.
- [4] a) M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716; b) E. von Grothuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37–52; c) A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1357–1377; d) K. Dhbaibi, L. Favereau, J. Crassous, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8846–8953; e) R. J. Kahan, W. Hirunpinyopas, J. Cid, M. J. Ingleson, R. A. W. Dryfe, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1891–1898; f) C. Dou, S. Saito, K. Matsuo, I. Hisaki, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12206–12210; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12372–12376; g) C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7813–7817; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 7887–7891; h) H. Zhylitskaya, J. Cybińska, P. Chmielewski, T. Lis, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11390–11398; i) J. M. Farrell, V. Grande, D. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16504–16507; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 16656–16659; j) M. Grzybowski, M. Taki, K. Senda, Y. Sato, T. Ariyoshi, Y. Okada, R. Kawakami, T. Imamura, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10137–10141; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10294–10298.
- [5] a) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463–1535; b) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968–1006.
- [6] a) Y. Yang, B. Rice, X. Shi, J. R. Brandt, R. Correa da Costa, G. J. Hedley, D.-M. Smilgies, J. M. Frost, I. D. W. Samuel, A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, K. E. Jelfs, J. Nelson, A. J. Campbell, M. J. Fuchter, *ACS Nano* **2017**, *11*, 8329–8338; b) P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6277–6281; c) J. R. Brandt, F. Salerno, M. J. Fuchter, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0045.
- [7] W.-L. Zhao, M. Li, H.-Y. Lu, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13793–13803.
- [8] a) M. Sapir, E. V. Vander Donckt, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 108–110; b) N. I. Nijegorodov, W. S. Downey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639–5643.
- [9] a) D. Li, H. Y. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416–8433; b) M. Vanga, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10133–10140; c) S. Nakatsuka, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13562–13565; d) A. John, M. Bolte, H. W. Lerner, G. Meng, S. Wang, T. Peng, M. Wagner, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 10881–10887; e) S. Kirschner, I. Uecker, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2019**, *38*, 2818–2823; f) D. L. Crossley, I. A. Cade, E. R. Clark, A. Escande, M. J. Humphries, S. M. King, I. Vitorica-Yrezabal, M. J. Ingleson, M. L. Turner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5144–5151; g) M. Stanoppi, A. Lorbach, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10394–10398.
- [10] Z. Huang, S. Wang, R. D. Dewhurst, N. V. Ignat'ev, M. Finze, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800–8816; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 8882–8900.
- [11] a) S. K. Møllerup, S. Wang, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 77–89; b) R. Hecht, J. Kade, D. Schmidt, A. Nowak-Król, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11620–11628; c) Y. Min, C. Dou, D. Liu, H. Dong, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17015–17021; d) J. M. Farrell, C. Mützel, D. Bialas, M. Rudolf, K. Menekse, A.-M. Krause, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9096–9104; e) A. Wakamiya, T. Taniguchi, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3170–3173; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3242–3245; f) R. Zhao, C. Dou, Z. Xie, J. Liu, L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5313–5317; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5399–5403; g) M. Grandl, Y. Sun, F. Pammer, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 336–352.
- [12] a) C. Zeng, K. Yuan, N. Wang, T. Peng, G. Wu, S. Wang, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1724–1734; b) K. Liu, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7453–7462; c) K. Liu, R. A. Lalancette, F. B. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18170–18173; d) J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9120–9129; e) Y. Cao, J. K. Nagle, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4888–4891; f) R. Koch, Y. Sun, A. Orthaber, A. J. Pierik, F. Pammer, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1437–1452.

- [13] a) L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863; b) Y. Ren, F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13996–14007.
- [14] X. Jia, J. Nitsch, L. Ji, Z. Wu, A. Friedrich, F. Kerner, M. Moos, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10845–10857.
- [15] a) T. Katayama, S. Nakatsuka, H. Hirai, N. Yasuda, J. Kumar, T. Kawai, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5210–5213; b) X. Y. Wang, A. Narita, W. Zhang, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9021–9024; c) X. Y. Wang, T. Dienel, M. Di Giovannantonio, G. B. Barin, N. Khariche, O. Deniz, J. I. Urgel, R. Widmer, S. Stolz, L. H. De Lima, M. Muntwiler, M. Tommasini, V. Meunier, P. Ruffieux, X. Feng, R. Fasel, K. Müllen, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4671–4674.
- [16] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, T. Oba, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600–19603.
- [17] a) K. Schickedanz, T. Trageser, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15808–15810; b) J. Radtke, K. Schickedanz, M. Bamberg, L. Menduti, D. Schollmeyer, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9017–9027.
- [18] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581–13585; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13785–13789.
- [19] a) R. B. Alnoman, S. Rihn, D. C. O'Connor, F. A. Black, B. Costello, P. G. Waddell, W. Clegg, R. D. Peacock, W. Herrebut, J. G. Knight, M. J. Hall, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 93–96; b) A. Loudet, R. Bandichhor, K. Burgess, A. Palma, S. O. McDonnell, M. J. Hall, D. F. O'Shea, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4771–4774; c) M. Saikawa, T. Nakamura, J. Uchida, M. Yamamura, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10727–10730; d) C. Ikeda, T. Maruyama, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3349–3351; e) H. Kim, A. Burghart, M. B. Welch, J. Reibenspies, K. Burgess, *Chem. Commun.* **1999**, 1889–1890.
- [20] C. S. Shen, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, A. R. Torres, A. J. Riives, G. Muller, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 407–418.
- [21] Z. Domínguez, R. López-Rodríguez, E. Álvarez, S. Abbate, G. Longhi, U. Pischel, A. Ros, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12660–12668.
- [22] P. C. Mondal, C. Fontanesi, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2560–2568.
- [23] Ausgewählte Beispiele: a) S. Pedersen, K. Eriksen, M. Pittelkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18419–18423; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18590–18594; b) M. Miyasaka, A. Rajca, M. Pink, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13806–13807; c) K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6847–6851; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6951–6955.
- [24] J. Nejedlý, M. Šámal, J. Rybáček, M. Tobrmanová, F. Szydlo, C. Coudret, M. Neumeier, J. Vacek, J. Vacek Chocholoušová, M. Buděšínský, D. Šaman, L. Bednářová, L. Sieger, I. G. Stará, I. Starý, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5839–5843; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5933–5937.
- [25] N. Ishida, T. Moriya, T. Goya, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709–8712.
- [26] a) K. Nakano, H. Oyama, Y. Nishimura, S. Nakasako, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 695–699; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 719–723; b) H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, R. Kuroda, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2104–2107.
- [27] a) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136–7138; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7298–7300; b) A. Dore, D. Fabbri, S. Gladiali, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 779–788.
- [28] M. Joly, N. Defay, R. H. Martin, J. P. Declercq, G. Germain, B. Soubrier-Payen, M. Van Meersehe, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 537–560.
- [29] H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3654–3657.
- [30] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [31] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [32] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [33] J. B. Birks, D. J. S. Birch, E. Cordemans, E. Vander Donckt, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 33–36.
- [34] G. M. Upadhyay, H. R. Talele, A. V. Bedekar, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7751–7759.
- [35] Fluoreszenzspektren sowie absolute Quantenausbeuten aller Derivate wurden mit einer Ulbricht-Kugel mit inhärenter Kontamination durch Reabsorption erhalten. Daher repräsentieren Φ_{fl} die unteren Grenzen für die intrinsischen Quantenausbeuten der jeweiligen Materialien.
- [36] Φ_{fl} von 17% berichtet für Sila[7]helicene, blauer Emitter, Lit. [26b].
- [37] H. Lu, Q. Wang, L. Gai, Z. Li, Y. Deng, X. Xiao, G. Lai, Z. Shen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7852–7861.
- [38] a) S. W. Eaton, L. E. Shoer, S. D. Karlen, S. M. Dyar, E. A. Margulies, B. S. Veldkamp, C. Ramanan, D. A. Hartzler, S. Savikhin, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14701–14712; b) C. Kaufmann, W. Kim, A. Nowak-Król, Y. Hong, D. Kim, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4253–4258.
- [39] M. Stolte, T. Schembri, J. Süß, D. Schmidt, A.-M. Krause, M. O. Vysotsky, F. Würthner, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6222–6236.
- [40] Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7372–7385.
- [41] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) M. Navakouski, H. Zhylytskaya, P. J. Chmielewski, T. Lis, J. Cybińska, M. Stepień, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4929–4933; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4983–4987; b) K. Kato, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10217–10221; c) Y. Zhu, X. Guo, Y. Li, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5511–5517; d) T. Hosokawa, Y. Takahashi, T. Matsushima, S. Watanabe, S. Kikkawa, I. Azumaya, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512–18521.
- [42] N. J. Schuster, L. A. Joyce, D. W. Paley, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7066–7074.
- [43] B. Liu, M. Böckmann, W. Jiang, N. L. Doltsinis, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7092–7099.
- [44] R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 347–349.
- [45] C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 937–940.
- [46] K. Kato, Y. Segawa, K. Itami, *Synlett* **2019**, *30*, 370–377.
- [47] Die Hinterlegungsnummern 1942991 (**H1-Me₂**), 1942993 (**H1-Ph₂**), 1942995 (**H2-Me₄**) und 1942994 (**H2-Ph₄**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 21. Oktober 2020

Veränderte Fassung erhalten: 25. November 2020

Akzeptierte Fassung online: 26. November 2020

Endgültige Fassung online: 20. Januar 2021